ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MAR 19 '65

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

79. BAND, 3.—4. HEFT
MIT 29 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM AUGUST 1948)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1948

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 7. und 21. X., 4. und 18. XI., 2. XII.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

79. Band / 3.—4. Heft

Seite

Brunner, W. H. und **H. Perger.** Über die Umsetzung von Acrylsäurenitril mit aromatischen Diazoniumsalzen 187

Seifert, H. Olefinsynthesen in der C_6- bis C_{11}-Reihe 198

Becker, B. und **E. Barthell.** Studien über Phenoplaste. 2. Mitt.: Addition von Äthylenoxyd durch Phenolalkohole 216

Tschamler, H. Über binäre flüssige Mischungen II. Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit Cyclohexan und Methylcyclohexan 223

Tschamler, H. Über binäre flüssige Mischungen III. Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit kernmethylierten Benzolen 233

Tschamler, H. Über binäre flüssige Mischungen IV. Mischungswärme und Volumeffekte beim System Chlorex-Styrol 243

Hoffmann-Ostenhof, O. und **Elisabeth Biach.** Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotika. VIII. Mitt.: Wirkungen verschiedener Chinone auf die Stärkespaltung durch Amylasen tierischen Ursprungs 248

Klemenc, A. und **G. Heinrich.** Die Verteilung des Argons in der Erdatmosphäre 253

Kunze, F. Zur Deutung der Katalyse der Monochloressigsäure-Hydrolyse 259

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die Umsetzung von Acrylsäurenitril mit aromatischen Diazoniumsalzen.

Von

W. H. Brunner und H. Perger.

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 6. August 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

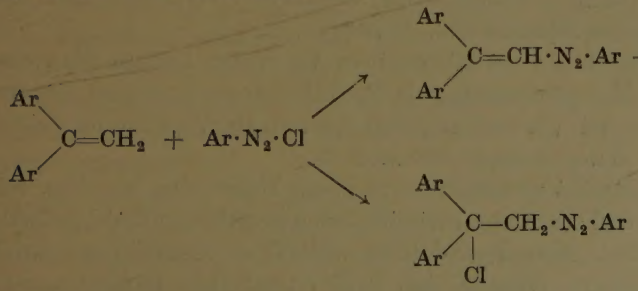
Die Umsetzung von aromatischen Diazoverbindungen mit olefinischen Verbindungen ist erst in neuerer Zeit gelungen. Erstmalig gelang es *K. H. Meyer*[1] Kohlenwasserstoffe mit *konjugierten* Doppelbindungen wie Butadien, Isopren, α-Methylbutadien und besonders β,γ-Dimethylbutadien mit aromatischen Diazoverbindungen in Eisessiglösung zu kuppeln, wobei er gemischte Azoverbindungen folgender Struktur erhielt:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}N{=}N{-}C_6H_5.$$

Bei isolierten Doppelbindungen wie beim Äthylen und Propylen gelang ihm die Kupplung nicht.

Quilico[2] gelang es nicht, aromatische Diazoverbindungen in alkalischer Lösung mit Zimtsäure, p-Methoxyzimtsäure, Piperinsäure und deren Estern umzusetzen.

Dilthey[3] setzte aromatische Diazoniumhalogenide mit asymmetrischen Diaryläthylenen in Eisessig um und erzielte dabei Kupplung am β-Kohlenstoffatom. Das Anion des Diazoniumsalzes lagerte sich dabei in einigen Fällen an das α-Kohlenstoffatom an.



[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1468 (1919).
[2] Chem. Zbl. **31 I**, 1276.
[3] J. prakt. Chem. **142**, 189 (1935).

Meerwein[4] fand, daß α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen und deren Derivate unter geeigneten Versuchsbedingungen mit aromatischen Diazoniumhalogeniden reagieren. Er erhielt dabei jedoch *keine Azoverbindungen*, sondern der Diazostickstoff wurde quantitativ abgespalten und in der Mehrzahl der untersuchten Fälle wurde das am α-Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom durch die der angewandten Diazoverbindung zugrunde liegende Arylgruppe ersetzt.

So erhielt er aus Zimtaldehyd und p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid α-(4-Chlorphenyl-)zimtaldehyd:

$$C_6H_5\cdot CH{=}\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}} + Cl\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot Cl \longrightarrow C_6H_5\cdot CH{=}\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{C}}{-}C_6H_4\cdot Cl + HCl + N_2$$

Analog reagierten Zimtsäurenitril, Cumarin, Umbelliferon.

In anderen Fällen erhielt er neben den α-arylierten Carbonylverbindungen oder an ihrer Stelle die Anlagerungsprodukte der bei dem Zerfall der Diazoniumhalogenide auftretenden Reste (Aryl und Halogen) an die Doppelbindung, wobei das Halogen an das β-Kohlenstoffatom, die Arylgruppe an das α-Kohlenstoffatom herantrat:

$$\diagdown\!\!\diagup C{=}CH\cdot COR + ArN_2\cdot Cl \longrightarrow \diagdown\!\!\diagup \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{CH}}\cdot COR + N_2$$

Dies war der Fall bei den Estern der Zimtsäure, Maleinsäure und Fumarsäure.

Ein etwas abweichendes Verhalten zeigte die Zimtsäure insofern, als im Verlauf der Reaktion außer Stickstoff und Halogenwasserstoff auch die Carboxylgruppe zum größten Teil als CO_2 abgespalten wurde, so daß an Stelle der α-arylierten Zimtsäuren als *Hauptprodukt* Stilbene auftraten:

$$C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot COOH + C_6H_5\cdot N_2Cl \rightarrow C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5 + N_2 + HCl + CO_2$$

Die nebenher entstehenden α-arylierten Zimtsäuren konnten nur bei Verwendung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in reinem Zustand isoliert werden.

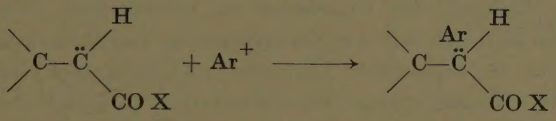
Als Nebenreaktion bei allen seinen Versuchen konnte *Meerwein* die Bildung von Halogenbenzolen als Produkte einer normalen *Sandmeyer*-Reaktion und bei Verwendung von Aceton als Verdünnungsmittel die Bildung von Halogenaceton beobachten.

Über den Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung hat *Meerwein* die Anschauung, daß sich wahrscheinlich keine azostickstoffhaltige Zwischenprodukte bilden. Eine 1,4-Addition schließt er ebenfalls aus durch die nicht näher belegte Angabe, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen (Butadien) unter seinen Versuchs-

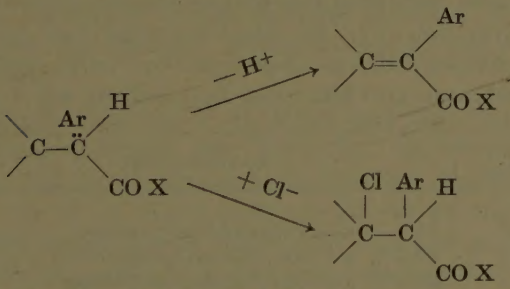
[4] J. prakt. Chem. **152**, 237—266 (1939).

bedingungen im Gegensatz zu der erwähnten Arbeit von *K. H. Meyer* unter Abspaltung von Diazostickstoff wie die α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen reagieren.

Er nimmt deshalb an, daß „der erste Schritt der vorliegenden Reaktion in einem Zerfall des Diazoniumsalzes in Stickstoff und Arylion besteht, begünstigt durch die starke Polarisationswirkung der α,β-ungesättigten Carbonylverbindung".[5] Das Arylion addiert sich unter Ergänzung seines Elektronensextetts an die polare, reaktionsfähige Form der Doppelbindung, und zwar an das negative, das einsame Elektronenpaar tragende Kohlenstoffatom:



Das entstehende Carbeniumion kann sich nun entweder durch Abstoßen eines Protons oder durch Einfangen eines Halogenions stabilisieren:



Über die katalytische Wirkung der Cuprisalze und den Einfluß des Lösungsmittels macht er keine näheren Aussagen, doch schließt er die Bildung von Salzen der Cuprichlorwasserstoffsäure aus, mit der Begründung, daß sich die Diazoniumsalze der Halogenosäuren durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen.

Die *Meerwein*sche Auffassung vom Reaktionsmechanismus, so bestechend einfach sie auch scheint, vermag doch nicht alle seine Versuche zwangslos zu erklären, denn, würde der Zerfall des Diazoniumsalzes durch die Polarisation der Doppelbindung bedingt sein, so dürfte der nicht polarisierte, weil symmetrische Fumarsäureester mit Diazoniumhalogeniden nicht reagieren.

Bei der Umsetzung von Acrylsäurenitril mit Benzoldiazoniumchlorid nach der *Meerwein*schen Methode wurde an Stelle des erwarteten α-Phenylacrylsäurenitrils das α-Chlor-β-phenylpropionitril erhalten, daneben konnte Chlorbenzol isoliert werden:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + CH_2{=}CH \cdot CN \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CN + N_2$$

[5] l. c. S. 245.

Im Gegensatz zu allen *Meerwein*schen Ergebnissen trat also hier der Arylrest nicht an das α-Kohlenstoffatom. Dieses zunächst überraschende Ergebnis war die Veranlassung, weitere Versuche zur Klärung des Reaktionsverlaufes anzustellen und es wurde dabei festgestellt, daß auch p- oder o-methoxy-, m- oder p-nitro-, p-sulfo-, p-carboxy-, p-chlorsubstituierte Diazoniumhalogenide die entsprechenden α-Chlorhydrozimtsäurenitrile gaben. So z. B. gab p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid das α-Chlor-β-(4-methoxyphenyl-)propionitril:

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + CH_2{=}CH \cdot CN \longrightarrow CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CN + N_2$$

Um die Wirkung der Cuprisalze zu untersuchen, wurde zunächst Benzoldiazoniumsulfat mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von $CuCl_2$ umgesetzt, wobei in schlechter Ausbeute α-Chlor-β-phenylpropionitril erhalten wurde. Ebenso wurde Benzoldiazoniumbromid in Gegenwart von $CuCl_2$ mit Acrylsäurenitril umgesetzt und bei der Aufarbeitung wurde neben α-Brom-β-phenyl-propionitril auch α-Chlor-β-phenyl-propionitril erhalten, und zwar verhielten sich die gewonnenen Ausbeuten von Chlor- und Bromderivat wie 1 : 1. Bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von $CuBr_2$ verhielten sich die erhaltenen Ausbeuten an Chlor- und Bromderivat wie 1 : 13.

Diazoanion	Kupferanion	Reaktionsprodukt	Gesamt-Ausbeute
SO_4	Cl	24% α-Chlor-β-phenylpropionitril	24%
Br	Cl	42,3% α-Chlor-β-phenylpropionitril	81,8%
		39,5% α-Brom-β-phenylpropionitril	
Cl	Br	6% α-Chlor-β-phenylpropionitril	83,5%
		77,5% α-Brom-β-phenylpropionitril	

Deutung der experimentellen Befunde.

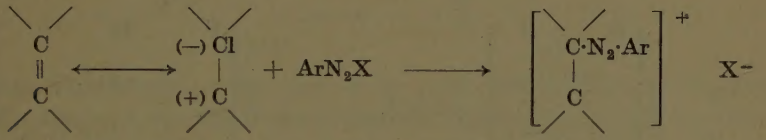
Auf Grund der Versuche mit Wechsel des Anions in der Diazokomponente und im Kupfersalz wird angenommen, daß sich, wie bei der *Sandmeyer*-Reaktion, ein komplexes Anion $[CuCl_4]^{--}$ bzw. $[CuCl_2Br_2]^{--}$ bildet.[6]

Durch die starke Polarisation dieses komplexen Anions und unter dem Einfluß polarisierender Lösungsmittel, wie Wasser, Aceton, Pyridin, Acetonitril, sowie durch Zusatz von Salzen (Natriumacetat, Natriumchloracetat bzw. Pyridinacetat) wird die Mesomerie des Diazoniumkations in Richtung auf die stark polare unbeständige Form II verschoben:

I II

[6] *H. H. Hodgson*, J. chem. Soc. London **1942**, 720.

Bei der Annäherung dieses polaren Kations an die Doppelbindung wird letztere polarisiert bzw. eine bereits vorhandene Polarisation wird verstärkt. Im Hinblick auf die Arbeiten von *K. H. Meyer*, *Wizinger* und *Dilthey* könnte man annehmen, daß sich das Diazoniumkation nun an das negative Kohlenstoffatom anlagert unter Bildung eines Azokörpers, der bei den Versuchsbedingungen von *Meerwein* und uns in Stickstoff, Arylkation und Carbeniatanion zerfällt, während unter den Versuchsbedingungen von *K. H. Meyer*, *Wizinger* und *Dilthey* der Azokörper sich isolieren läßt:



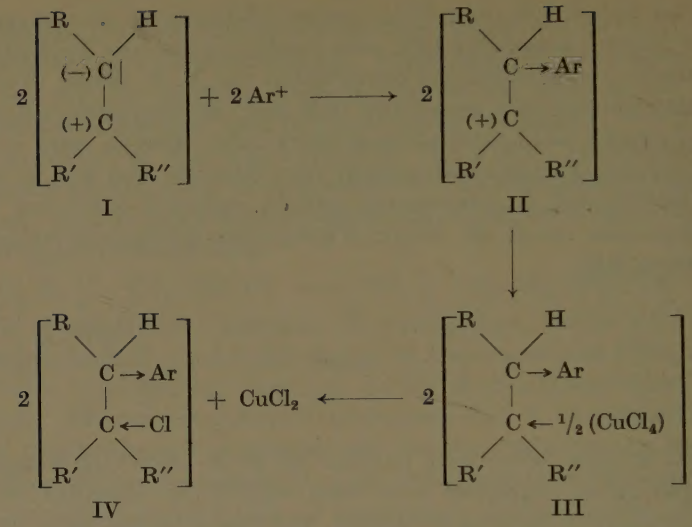
Es ist sehr bedauerlich, daß nur bei *K. H. Meyer* die Versuchsbedingungen genau angegeben sind, nach welchen bei Butadien die Bildung des gemischten Azokörpers erfolgt, während *Meerwein* nicht angibt, wie er am Butadien den zweiten Reaktionsverlauf, die Arylierung des Butadiens, erzielt.

Nach den Ergebnissen von *K. H. Meyer* sind diese von ihm isolierten gemischten Azoverbindungen sehr beständig. Es scheint daher wenig wahrscheinlich, daß die Arylierung in unseren und *Meerweins* Versuchen die Stufe der von *K. H. Meyer* isolierten Azoverbindungen durchläuft. Wahrscheinlicher scheint jedoch, daß bei der Annäherung des Diazoniumkomplexes an die Doppelbindung nicht nur diese polarisiert wird, sondern auch das Diazoniumkation soweit polarisiert wird, daß es in Arylkation, Stickstoff und komplexes Anion zerfällt:

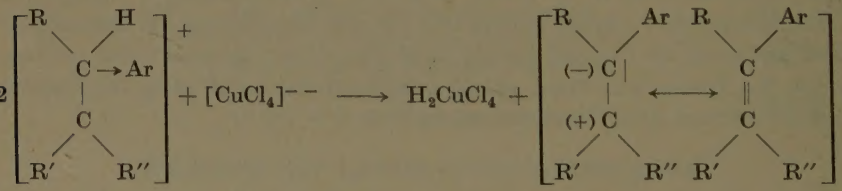
$$[ArN_2]_2\,[CuCl_4] \longrightarrow [CuCl_4]^{-\,-} + 2\,Ar^+ + 2\,N_2$$

Eine Entscheidung darüber, welcher der beiden Reaktionsverläufe den Tatsachen entspricht, kann noch nicht getroffen werden; dies wird erst möglich sein 1. nach der Behandlung der *K. H. Meyer*schen bzw. *Dilthey*schen Azokörper mit Metallsalzen, 2. nach der Umsetzung der *Meerwein*schen Olefine mit Diazoniumsalzen in Abwesenheit von Metallsalzen.

Das bei dem Zerfall entstehende Arylkation addiert sich nun unter Ergänzung seines Elektronensextetts an das negativierte Kohlenstoffatom (II). Das am zweiten Kohlenstoffatom befindliche Elektronensextett hat das Bestreben, sich aufzufüllen. Hier greift nun das komplexe Anion ein und es bildet sich ein normales Additionsprodukt (III), das wegen seiner Labilität unter Abspaltung von $CuCl_2$ sofort in ein Halogenadditionsprodukt (IV) übergeht:



Das Anion kann jedoch auch das am Kohlenstoffatom C_1 befindliche Proton einfangen und mit ihm eine komplexe Säure bilden. Das am Kohlenstoffatom zurückbleibende Elektronenpaar muß sich als überschüssige negative Ladung mit der am unteren Kohlenstoffatom befindlichen positiven Ladung ausgleichen unter Rückbildung der Doppelbindung, wodurch ein Substitutionsprodukt entsteht:



Daß sich intermediär ein Carbeniumsalz des komplexen Anions bildet, wird dadurch gestützt, daß bei einem der Versuche nach der Stickstoffabspaltung und Alkalisieren des Reaktionsgemisches in den ätherlöslichen Anteilen Kupfer nachgewiesen werden konnte.

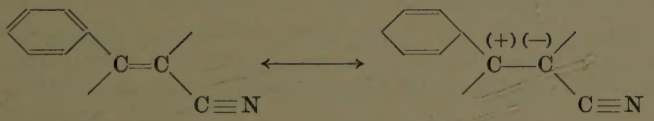
Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß das Kupfer durch Komplexbildung als Halogenüberträger wirkt. Analog dürfte die Wirkung des Pyridins zu erklären sein, das sich unter Bildung von Pyridiniumsalzen anlagern kann.[7] So konnte bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Acrylsäurenitril unter Zusatz von Pyridinacetat nach der Stickstoffabspaltung eine kristallisierte Verbindung erhalten werden, die bei der Wasserdampfdestillation in Pyridin und α-Chlor-β-phenylpropionitril zerfiel. Das Aceton ist an der Reaktion wahrscheinlich auch als

[7] Vgl. *Pfeiffer-Wizinger*, Liebigs Ann. Chem. **461**, 139 (1928).

Halogenüberträger beteiligt, denn, wie *Meerwein* zeigen konnte, erhöhen die Faktoren, welche die Arylierungsreaktion begünstigen, auch die Ausbeute an Halogenaceton, doch kann darüber noch keine nähere Aussage gemacht werden.

Das abweichende Verhalten des Acrylsäurenitrils gegenüber den α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen von *Meerwein* erklärt sich damit, daß im Acrylsäurenitril durch die Anhäufung von Elektronen in der Nitrilgruppe das β-Kohlenstoffatom negativiert wird.

Beim Zimtsäurenitril dagegen ist der elektronenabstoßenden Wirkung der Nitrilgruppe die elektronenabgebende Eigenschaft des Phenylrestes entgegengerichtet, und zwar muß die polarisierende Wirkung des Phenylrestes größer sein als die der Nitrilgruppe, so daß das α-Kohlenstoffatom negativiert wird.



Wird die polarisierende Wirkung des Phenylrestes durch negativierende Substituenten (NO_2, COOH usw.) in p-Stellung abgeschwächt, so wird unter Umständen eine Kompensation der beiden entgegengerichteten Effekte eintreten und es kann keine Umsetzung stattfinden. So konnte *Meerwein* wahrscheinlich aus diesem Grunde p-Nitrozimtsäure mit Diazoniumsalzen nicht zur Umsetzung bringen. Auch die Herabsetzung der Kupplungsfähigkeit von asymmetrischen Diaryläthylenen mit aromatischen Diazoverbindungen durch negativierende Substituenten am β-Kohlenstoffatom[8] dürfte auf diesen Effekt zurückzuführen sein.

Experimenteller Teil.

Das Acrylsäurenitril wurde aus Äthylencyanhydrin durch Wasserabspaltung hergestellt. Die Wasserabspaltung wurde nach den Angaben der I. G. Farbenindustrie[9] durchgeführt. 400 g Äthylencyanhydrin wurden in einem Rundkolben mit aufgesetzter Fraktionierkolonne und angeschlossenem Kühler mit 40 g granuliertem Zinn zum Sieden erhitzt. Die Wärmezufuhr wurde so geregelt, daß die Temp. der übergehenden Dämpfe nicht über 100° anstieg. Das Acrylsäurenitril wurde vom Wasser abgetrennt, mit Na_2SO_4 vorgetrocknet und über P_2O_5 abdestilliert. Anschließend wurde es noch einmal rektifiziert. Die Reinheit des Präparates wurde durch Bestimmung des Brechungsindex kontrolliert. $Sdp._{720}$ 75 bis 76°, $n_D^{15} = 1{,}3960$. Ausbeute 250 g (83,8% d. Th.).

[8] *Wizinger*, Z. angew. Chem. **46**, 756 (1933).
[9] DRP. 496372; Frdl. XVI/286 (1927—1929).

Die erforderliche Diazoniumsalzlösung wurde, wie bei *Meerwein*, im allgemeinen aus 1 Mol Amin, 2,7 bis 3,5 Mol Salzsäure (25%ig) und ein Mol $NaNO_2$, gelöst in der doppelten Menge Wasser, bereitet.

Die Umsetzung des Acrylsäurenitrils mit der Diazoniumsalzlösung wurde nach den *Meerwein*schen Angaben durchgeführt.

1. *α-Chlor-β-phenylpropionitril.*

Eine auf 5° abgekühlte Lösung von 31,8 g (0,6 Mol) Acrylsäurenitril in 400 ccm Aceton, in dem 200 g kristallisiertes Natriumacetat suspendiert waren, wurde mit 0,6 Mol Benzoldiazoniumchloridlösung vermischt. Unter Rühren wurden 25 g Cuprichlorid, in wenig Wasser gelöst, zugegeben, worauf die Stickstoffentwicklung einsetzte. Reaktionstemp. 10 bis 11°, Versuchsdauer $1^1/_2$ Stdn. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand ausgeäthert, der Äther zur Entfernung saurer Bestandteile mit Soda ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieb ein braunschwarzes Öl, das der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge (81 g) ging bei 134 bis 138° (15 mm) als gelbrotes Öl über, das nochmals im Vak. rektifiziert wurde. $Sdp._{12}$ 127 bis 128°. Die weitere Reinigung gelang durch Ausfrieren in einer Kältemischung und anschließende Umkristallisation aus Petroläther. Es wurden derbe farblose Prismen erhalten vom Schmp. 21 bis 22,5°: $n_D^{15} = 1{,}5370$. Diese Verbindung wurde von *A. H. Cook*[10] hergestellt. Er gibt $Sdp._{13}$ 128 bis 130°, jedoch keinen Schmp. an. Ausbeute 79 g (81% d. Th.).

Die Chlorbestimmung wurde nach *Rosenmund-Zetsche* durch katalytische Hydrierung durchgeführt:[11]

C_9H_8NCl (165,61) Ber. Cl 21,41. Gef. Cl 21,51, 21,55.

Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*:

C_9H_8NCl (165,61) Ber. N 8,46. Gef. N 8,56.

Die alkalische Verseifung gab Zimtsäure. Schmp. 135°. Die katalytische Hydrierung im Methanol mit Palladiumkohle bei Atmosphärendruck gab neben HCl und NH_4Cl Hydrozimtsäurenitril ($Sdp._{1,2}$ 103 bis 105°; $n_D^{15} = 1{,}5236$), das bei der Verseifung Hydrozimtsäure, Schmp. 48 bis 49° (Literatur 49°), gab. Beim Kochen mit Chinolin wurde Zimtsäurenitril Schmp. 22°, $n_D^{23} = 1{,}6043$ erhalten.

2. *α-Chlor-β-(4-methoxyphenyl-)propionitril.*

Die Reaktion verlief bei 12°, Versuchsdauer 4 Stdn. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch 1. Bei der Vak.-Destillation ging die Hauptfraktion bei 174 bis 179° (25 mm) über. Die Reinigung erfolgte durch

[10] J. chem. Soc. London **1941**, 506.

[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 578 (1918).

Ausfrieren und Umkristallisieren aus Alkohol-Benzin (1 : 1). Es wurden derbe farblose Kristalle vom Schmp. 41 bis 42° erhalten. Ausbeute 76,2%.

$C_{10}H_{10}ONCl$ (195,64) Ber. Cl 18,12. Gef. Cl 18,11, 18,24.

Die alkalische Verseifung gab p-Methoxyzimtsäure. Schmp. 187° (bei 170° kristalline Flüssigkeit, Literatur-Schmp. 188°).

Die katalytische Hydrierung gab in quant. Ausbeute p-Methoxyhydrozimtsäurenitril ($Sdp._{13}$ 164 bis 165°), das bei der Verseifung in p-Methoxyhydrozimtsäure (Schmp. 103 bis 104°) übergeführt wurde (Literatur-Schmp. 103 bis 105°).

Durch Kochen mit Chinolin wurde p-Methoxyzimtsäurenitril (Schmp. 63°) erhalten (Literatur-Schmp. 64°).

3. *α-Chlor-β-(2-methoxyphenyl-)propionitril.*

Das Rohprodukt wurde durch Ausfrieren und Umkristallisieren aus Alkohol-Benzin gereinigt. Schmp. 35 bis 37°, $Sdp._{13}$ 135 bis 140°. Ausbeute 17,2%.

$C_{10}H_{10}ONCl$ (195,64) Ber. Cl 18,12. Gef. Cl 18,10, 18,17.

Die Verseifung gab 2-Methoxyzimtsäure Schmp. 185 bis 186° (Literatur-Schmp. 186°).

4. *α-Chlor-β-(4-nitrophenyl-)propionitril.*

Der harzige Rückstand wurde mehrmals in 50%igem Alkohol mit Tierkohle umkristallisiert. Es wurden gelbe Nadeln vom Schmp. 108 bis 109,5° erhalten. Ausbeute 90,9% d. Th.

Halogenbestimmung nach *Carius*:

$C_9H_7O_2N_2Cl$ (210,63) Ber. Cl 16,84. Gef. Cl 16,76, 16,68.

Die Verseifung gab p-Nitrozimtsäure, die durch Sublimation gereinigt wurde. Schmp. 285° (Literatur-Schmp. 286°).

5. *α-Chlor-β-(3-nitrophenyl-)propionitril.*

In 60 ccm Aceton wurden 2,7 g Acrylsäurenitril gelöst und 9 g Natriumacetat darin suspendiert. Unter Rühren wurden 0,05 Mol Diazoniumchloridlösung zugegeben und zuletzt 2 g $CuCl_2$ in 5 ccm Wasser eingetragen. Reaktionstemp. 18°, Versuchsdauer $^1/_2$ Stde. Aus Alkohol wurden 6,2 g (58,5% d. Th.) gelbe Prismen vom Schmp. 74 bis 76° erhalten.

$C_9H_7O_2N_2Cl$ (210,63) Ber. Cl 16,84. Gef. Cl 16,93, 16,98.

Bei der Verseifung wurde m-Nitrozimtsäure Schmp. 199 bis 200° erhalten (Literatur-Schmp. 200°).

6. *α-Chlorhydrozimtsäurenitril-4-sulfosäure.*

Nach dem Einengen des Rückstandes im Vak. fällt das Rohprodukt beim Abkühlen in farblosen Tafeln aus. Umkristallisieren aus verd. Salzsäure. Es wurden 22,8 g (92,7% d. Th.) farblose Schuppen erhalten. Schmp. 137 bis 139°.

Chlorbestimmung nach *Rosenmund-Zetsche*:

$C_9H_8O_3NClS$ (245,68) Ber. Cl 14,44. Gef. Cl 14,58, 14,50.

Die Verseifung gab Zimtsäure-4-sulfosäure. *Titration:* 0,4893 g Sbst. verbrauchen 43,04 ccm n/10 NaOH. Ber. 42,88 ccm n/10 NaOH.

7. *α-Chlor-hydrozimtsäurenitril-4-carbonsäure.*

Nach der Wasserdampfdestillation wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen und der Äther mit Sodalösung ausgeschüttelt. Der Sodaauszug wurde angesäuert und die ausgeschiedenen Kristalle wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 108 bis 109°. Ausbeute 9,3 g (88,1% d. Th.).

$C_{10}H_8O_2NCl$ (209,63) Ber. Cl 16,91. Gef. Cl 16,89, 17,02.

Die Verseifung ergab Zimtsäure-p-carbonsäure. *Titration:* 0,4407 g Sbst. verbrauchen 46,23 ccm n/10 NaOH. Ber. 46,35 ccm n/10 NaOH.

8. *α-Chlor-β-(4-chlorphenyl-)propionitril.*

Bei der Aufarbeitung wurden 17,2 g (85,3% d. Th.) α-Chlor-β-(4-chlorphenyl-)propionitril erhalten. Farblose Prismen, Schmp. 56 bis 59°, $Sdp._{15} = 153$ bis 159°.

Chlorbestimmung nach *Carius*:

$C_9H_7NCl_2$ (200,06) Ber. Cl 35,44. Gef. Cl 35,29, 35,51.

Die Verseifung gab p-Chlorzimtsäure. Schmp. 241 bis 243° (Literatur-Schmp. 240 bis 242°).

9. *Umsetzung von Benzoldiazoniumsulfat mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von $CuCl_2$.*

Durchführung der Reaktion und Aufarbeitung wie bei den vorigen Versuchen. Der ätherische Auszug des Reaktionsgemisches wurde zunächst zweimal mit Wasser gewaschen, dann mit gesättigter Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, wobei sich ein brauner, kupferhaltiger Niederschlag ausschied. In der Bicarbonatlösung wurde sehr viel SO_4^{--} nachgewiesen. Nachdem die CO_2-Entwicklung beendet war, wurde der Äther mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vak. destilliert. Bei 14 mm ging zwischen 125° und 135° 4 g rotes Öl über, das sich nach der Reinigung als α-Chlor-

β-phenylpropionitril erwies. Der harzige Destillationsrückstand wurde verascht und in der Asche konnte Kupfer nachgewiesen werden.

10. *Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von $CuBr_2$.*

An Stelle des Kupferchlorids wurde 0,1 Mol Kupferbromid auf 0,1 Mol Acrylsäurenitril verwendet. Reaktionstemp. 22°, Versuchsdauer 2 Stdn. Bei der Vakuumdestillation wurden zwei Fraktionen erhalten.

Fraktion 1: $Sdp._{15}$ 129 bis 133° (1,0 g).

Fraktion 2: $Sdp._{15}$ 143 bis 145° (16,3 g).

Beide Fraktionen wurden durch Ausfrieren und Umkristallisieren aus Benzin gereinigt. Fraktion 1 war α-Chlor-β-phenylpropionitril Schmp. 20 bis 21°, $n_D^{15} = 1{,}5372$. Ausbeute 6,0%, Fraktion 2 war α-Brom-β-phenylpropionitril. Schmp. 27 bis 28°. $Sdp._{16}$ 144 bis 145°. (Literatur-$Sdp._{10}$ 137 bis 138°. Schmp. nicht angegeben. [*Baker-Lapworth.*])

Brombestimmung nach *Rosenmund-Zetsche*:

C_9H_8NBr (210,07) Ber. Br 38,04. Gef. Br 37,95.

11. *Umsetzung von Benzoldiazoniumbromid mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von $CuCl_2$.*

Die Reaktion wurde, wie oben, mit 0,1 molarer Menge durchgeführt. Es wurden bei der Aufarbeitung 7 g (42,3%) α-Chlor-β-phenylpropionitril und 8,3 g (39,5%) α-Brom-β-phenylpropionitril isoliert.

12. *Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von Pyridinacetat.*

Angewandt wurde $^1/_{10}$ Mol Diazoniumsalz und $^1/_{10}$ Mol Acrylsäurenitril unter Zusatz einer aus 13 g Pyridin, 10 g Eisessig und 50 ccm Wasser hergestellten Lösung von Pyridinacetat. Reaktionstemp. 12 bis 25°. Versuchsdauer 2 Stdn.

Im Laufe der Reaktion schied sich ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Versuche, diesen Niederschlag durch Umkristallisieren zu reinigen, schlugen fehl, da er sich immer zersetzte. Bei der Wasserdampfdestillation zerfiel er in Pyridin und α-Chlor-β-phenylpropionitril. Ausbeute 12 g (72,5% d. Th.).

Nach Abschluß dieser Arbeit wurde den Verfassern das Referat einer ausländischen Arbeit[12] zugänglich, wonach Tyrosin und Phenylalanin aus Benzoldiazoniumchlorid und Acrylnitril dargestellt wird.

---

[12] *Gandry*, Laval. Med. **9**, 412 (1944); Canad. J. Res. **233**, 88—90 (1945).

Olefinsynthesen in der C_6- bis C_{11}-Reihe.

Von

H. Seifert.*

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. August 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

In einer von *L. Ebert* angeregten Untersuchungsreihe über die Mischbarkeitsverhältnisse von Olefinen mit Anilin, Chlorex usw. in Abhängigkeit von Kettenlänge, Kettenverzweigung und Lage der Doppelbindung erwies es sich als notwendig, die Möglichkeiten der Synthese von Olefinen eindeutig bestimmter Struktur und weitestgehender Reinheit kritisch zu untersuchen.

Die einfachsten Darstellungsweisen für Olefine: *Dehydratisierung* von *Alkoholen* und *Halogenwasserstoffabspaltung* aus Alkylhalogeniden, haben zwar den Vorteil leicht zugänglicher Ausgangsmaterialien und guter Ausbeuten für sich, führen aber fast nie, auch bei primärer Stellung der funktionellen Gruppe, wo dies eigentlich zunächst zu erwarten wäre, zu einheitlichen Reaktionsprodukten, eine Tatsache, auf die bereits *Brooks* und *Humphrey*[1] gelegentlich einer Diskussion über die Synthese von α-Olefinen hingewiesen haben.

Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, daß gerade die Olefine mit normaler Kette und endständiger Doppelbindung die thermodynamisch instabilste Form der möglichen Isomeren darstellen, wie dies sowohl aus den Werten der freien Enthalpie wie auch aus den Hydrierungswärmen nach *Kistiakowsky*[2] hervorgeht. Die Reaktionsbedingungen bei der Dehydratisierung und der Halogenwasserstoffabspaltung: starke Säuren oder Basen, Katalysatoren bei hohen Temperaturen, ermöglichen

---

* Auszug aus der Dissertation *H. Seifert*, Universität Wien 1946. Die Versuche wurden während des Studienverbotes 1941 bis 1945 von *H. Seifert* in der Vorstandsabteilung des I. Chem. Univ.-Lab. durchgeführt, unter teilweiser Unterstützung durch die Ruhrchemie A.-G., der auch hier der schuldige Dank ausgesprochen sei. — *L. Ebert.*

[1] J. Amer. chem. Soc. **40**, 822 (1918).

[2] *Kistiakowsky, Vaughn, Delliver* und *Gresham*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 831 (1937).

nun auch meist Umlagerungen in Richtung auf das Gleichgewicht zu, die besonders bei höheren C-Zahlen sehr weit gehen können.

Bei der *katalytischen Dehydratisierung* — wegen des leicht erreichbaren Ausgangsmaterials und auch wegen technischer Interessen eingehend bearbeitet — zeigte sich bald, daß die Wahl des Katalysators von hervorragender Bedeutung für die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ist. So begünstigen saure Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Aluminiumsulfat, Phosphorpentoxyd und Siliziumdioxyd, besonders bei hohen Temperaturen, die Einstellung des Gleichgewichts (*Gillet*,[3] *Withmore*[4]), aber auch schon Spuren saurer Verunreinigungen, entweder von der Darstellung des Katalysators her vorhanden, oder bei längerem Gebrauch auf dem Katalysator entstanden, können weitgehende Isomerisierung des Reaktionsproduktes verursachen, wie die Arbeiten von *Matignon*, *Moureau* und *Dodet*[5] und *Pines*[6] zeigen.

Diese Tatsachen lassen es verständlich erscheinen, wenn mit gleichen Katalysatoren von verschiedenen Autoren stark divergierende Resultate erzielt wurden (vgl. für das häufig verwendete Aluminiumoxyd die Zusammenstellung von *Matignon* und Mitarb.[5]). Ohne Zweifel gelingt es einigen Autoren, sei es durch besondere Sorgfalt bei der Darstellung von neutralen Katalysatoren wie *Pines*[6, 7] und *Petrow*[8] im Falle des Aluminiumoxyds, sei es durch äußerst kurze Berührungszeiten (*Suida*[9]) oder durch Wahl von Katalysatoren, wie Kupfersulfat (*Tuot*[10]), die schon bei relativ tiefen Temperaturen ansprechen (200° C), oder auch durch Überführen der Alkohole in ihre Acetate und deren rein thermische Zersetzung (*Wibaut* und *Pelt*[11]), weitgehend reine Produkte zu erhalten. Methoden aber, die die Verwendung von Säuren oder hohen Temperaturen notwendig machen, werden immer die Gefahr einer teilweisen Isomerisierung beinhalten.

Die Methode der *Halogenwasserstoffabspaltung* ist wesentlich weniger intensiv bearbeitet worden. Während die Verwendung starker Basen und hoher Temperaturen eine Umlagerung begünstigt, dürften die Arbeitsweisen *Asingers*,[12] der *Silbersalze hoher Fettsäuren* verwendet, und *Chablays*,[13] der mit *Natriumamid* in fl. NH_3 arbeitet, recht gute Resultate

---

[3] Bull. Soc. chim. Belgique **29**, 192 (1920).
[4] J. Amer. chem. Soc. **56**, 1395 (1934).
[5] C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **196**, 156, 973 (1933); Bull. Soc. chim. France (5) **2**, 1181, 1196 (1935).
[6] J. Amer. chem. Soc. **55**, 3892 (1933).
[7] *Pines*, *Ipatieff* und *Shade*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2696 (1934).
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1 (1935).
[9] *Suida* und *Drahwzahl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 991 (1942).
[10] C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 1231 (1933); **211**, 561, 586 (1940).
[11] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 55 (1941).
[12] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 616 (1942).
[13] Ann. chim. phys. (9) **1**, 483 (1914).

geben. Das gleiche gilt für die Zersetzung der quartären Ammoniumbasen, allerdings ist die Arbeitsweise recht umständlich und die Ausbeuten sind gering.[14]

Noch zweifelhafter muß der Wert der Dehydratisierung oder Halogenwasserstoffabspaltung als Darstellungsmethode reiner Olefine erscheinen, wenn man sich die Anschauung von *Goldwasser* und *Taylor*[15] zu eigen macht, derzufolge bereits die Abspaltung, über einen intermediären Dreierring, zu *mehreren Primärprodukten* führen kann.

Daher erscheinen Methoden, die durch *milde Reaktionsbedingungen* bei der Einführung der Doppelbindung eine Umlagerung von vornherein weitgehend vermeiden, von größtem Interesse. Von solchen Methoden sind vor allen drei zu erwähnen: die *Allylbromid*methode, die *Boord*sche *β-Bromäther*methode und die *Halbhydrierung* der entsprechenden *Acetylene*.

Von diesen Darstellungsweisen hat die *Allylbromidmethode* die häufigste Anwendung gefunden.[16–27] In einer Stufe führt sie mit guten Ausbeuten durch Einwirkung von Allylbromid auf die Grignardverbindung eines Alkylbromids zu dem zu erwartenden Olefin. Allerdings ist diese Methode fast ausschließlich auf die Synthese von Olefinen mit *endständiger* Doppelbindung beschränkt, da die Verwendung höherer ungesättigter Bromide infolge der Allylumlagerung stets zu einem Gemisch von Isomeren führt (*Henne, Chanan* und *Turk*[28]); eine Ausnahme bilden nur Verbindungen wie 4-Brompenten-2, bei denen die mögliche Umlagerung eine identische Verbindung ergibt (*Mulliken* und Mitarb.[24]).

Die Verläßlichkeit der Allylbromidmethode ist in letzter Zeit von *Asinger*[12] angezweifelt worden, der bei einem von ihm auf diese Weise dargestellten Olefin eine Verunreinigung mit 5 bis 7% an β-Isomerem feststellte. Bereits *Suida*[9] wies darauf hin, daß für dieses Resultat wahrscheinlich die Analysenmethode *Asinger*s (Ozonolyse und anschließende

---

[14] *v. Braun*, Liebigs Ann. Chem. **22**, 382 (1911).
[15] J. Amer. chem. Soc. **61**, 1759 (1939).
[16] *Tiffenau*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **139**, 481 (1904).
[17] *v. Braun, Deutsch* und *Schmatloch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1254 (1912).
[18] *Resseguier*, Bull. Soc. chim. France (4) **15**, 182 (1914).
[19] *Kirrmann*, Bull. Soc. chim. France (4) **39**, 988 (1926).
[20] *Hyman* und *Wagner*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 4345 (1930).
[21] *Wilkinson*, J. chem. Soc. London **1931**, 3057.
[22] *Withmore*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3429 (1933).
[23] *Waterman* und *de Kok*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 725 (1934).
[24] *Mulliken, Wakeman* und *Gerry*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1605 (1935).
[25] *Kistiakowsky*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 139 (1936).
[26] *Kozacik* und *Reid*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2436 (1938).
[27] *Schmidt, Schöller* und *Eberlein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1313 (1941).
[28] J. Amer. chem. Soc. **63**, 2028 (1941).

Oxydation zu Fettsäuren) verantwortlich zu machen sein dürfte, eine Annahme, die inzwischen durch die Arbeiten von *Rieche, Meister* und *Sauthoff*[29] sowie von *Stoll* und *Rouvé*[30] über die Ozonolyse von Äthylenbindungen durchaus an Gewicht gewonnen hat.[30a] Auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sprechen für die Verläßlichkeit der Allylbromidmethode.

Ein wesentlich weiteres Anwendungsbereich zeigt die *Methode* nach *Boord*.[31] Bei dieser gelangt man, ausgehend von Acetaldehyd oder von höheren Aldehyden, entweder durch direkte Bromierung (in Alkohol) oder auf dem Umweg über den α-Chloräther zu einem α,β-Dibromäther:

$$R—CH_2—CHO \rightarrow R—CHBr—CHBr(OC_2H_5).$$

In diesen Verbindungen ist das Brom in α-Stellung besonders reaktionsfähig und kann mit Grignardreagens umgesetzt werden. Die so erhaltenen β-Bromäther: $R—CHBr—CH(R')(OC_2H_5)$ sind im Gegensatz zu den Dibromäthern stabil und können durch Destillation gereinigt werden.

Die Doppelbindung wird dann in der letzten Stufe der Synthese unter milden Bedingungen, Destillation der alkoholischen Lösung des β-Bromäthers mit Zinkstaub, eingeführt:

$$R—CHBr—CH(OC_2H_5)(R') + Zn \rightarrow R—CH=CH—R' + ZnBr(OC_5H_5)$$

Die Möglichkeiten der *Boord*schen Methode wurden noch vermehrt, als *Lauer* und *Spielmann*[32] fanden, daß β-Bromäther bei Erhitzen mit fester Kalilauge unter Bildung von ungesättigten Äthern Bromwasserstoff abspalten:

$$R—CHBr—CH(OC_2H_5)(R') + KOH \rightarrow R—CH=CH(OC_2H_5)(R').$$

Durch neuerliche Bromierung erhält man wieder einen Dibromäther, der wie zuerst mit Grignardreagens umgesetzt wird. Die Leistungsfähigkeit der so erweiterten Methode wird dadurch am besten illustriert, daß *Boord* und Mitarb. 11 der 13 möglichen Hexene und 17 von 27 Heptenen synthetisieren konnten.

Die *Boord*sche Methode ist dahingehend beschränkt, daß in α-Stellung verzweigte Aldehyde nur sehr geringe Ausbeuten an β-Bromäthern ergeben; auch erhält man bei Umsatz der Dibromäther mit grignardisierten tertiären Alkylbromiden nicht die gewünschten β-Bromäther.

---

[29] Liebigs Ann. Chem. **553**, 187 (1942).

[30] Helv. chim. Acta **27**, 950 (1944).

[30a] Siehe auch: *Ziegler* und *Hechelhammer*, Z. angew. Chem. A **59**, 22 (1947).

[31] *Boord* und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **55**, 3293 (1933); **54**, 751 (1932); **53**, 1505 (1931).

[32] J. Amer. chem. Soc. **53**, 1533 (1931).

Die *Halbhydrierung* von *Acetylenen* wurde in einzelnen Fällen bereits von *Bourguel*[33] mit kolloidalem Palladium und von *v. Risseghem*[34] mit Raneynickel für die Gewinnung von Olefinen angewandt; diese Methode gewann aber erst einen weiteren Anwendungsbereich, als durch die Arbeiten von *Hennion* und Mitarb.[35] die Darstellungsweise für disubstituierte Acetylene wesentlich vereinfacht wurde. Diese Methode, die dann von *Campbell* und *Eby*[36] und von *Henne* und *Greenley*[37] weitgehend ausgebaut wurde, besitzt den Vorteil, daß man es durch die Wahl der Reduktionsbedingungen in der Hand hat, jeweils entweder die cis- oder die trans-Form des entsprechenden Olefins in hoher Reinheit zu erhalten. So bekommt man mit Natrium in flüssigem Ammoniak Olefine der trans-Konfiguration. Olefine werden unter diesen Reaktionsbedingungen nicht weiter reduziert, die Produkte sind daher weitgehend frei von den entsprechenden Paraffinen und Acetylenen, und diese Reduktionsweise wird daher auch bei der Darstellung der α-Olefine angewandt. Bei der Synthese der cis-Isomeren mit Raney-Nickel ist man allerdings darauf angewiesen, die Hydrierung im richtigen Augenblick zu unterbrechen, und die nicht zu vermeidende Verunreinigung mit nicht hydrierter und völlig hydrierter Substanz macht stets eine sehr sorgfältige Fraktionierung des Produktes notwendig. *Paul* und *Hilly*[38] fanden zwar im Raney-Eisen einen Hydrierungskatalysator, der zu cis-Isomeren führt und dabei Olefine nicht weiter reduziert, dafür aber die Verwendung von Überdruck und erhöhter Temperatur erfordert.

Die Beschränkungen dieser Darstellungsweise für Olefine liegen in der Synthese der Acetylene. Sekundäre und tertiäre Alkylbromide reagieren mit Natriumacetylid nur unter Bromwasserstoffabspaltung und auch Alkylbromide mit Verzweigung in β-Stellung (z. B. Isobutylbromid) geben keine Ausbeuten.

Für die Darstellung von Olefinen mit nicht endständiger Doppelbindung hat auch noch die sogenannte *Ungesättigte-Säuren*-Methode eine gewisse Bedeutung erlangt. Durch Dehydratisierung von in α-Stellung verzweigten α-Oxysäuren und folgender Halogenwasserstoffanlagerung kommt man zu β-Halogencarbonsäuren:

$$\mathrm{R{-}CH_2{-}COH(R'){-}COOH \rightarrow R{-}CH{=}CR'{-}COOH \rightarrow}$$
$$\mathrm{R{-}CHX{-}CH(R'){-}COOH,}$$

diese gehen, in Sodalösung eingetragen, schon bei Zimmertemperatur unter Decarboxylierung in die entsprechenden Olefine über (*Lucas* und

[33] Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 1475 (1927).
[34] Bull. Soc. chim. Belg. **47**, 261 (1938).
[35] J. org. chem. **2**, 1 (1938); Proc. Indiana Acad. Sci. **1938**, 116; J. Amer. chem. Soc. **59**, 310 (1937).
[36] J. Amer. chem. Soc. **63**, 216, 2683 (1941).
[37] J. Amer. chem. Soc. **65**, 2020 (1943).
[38] Bull. Soc. chim. France (5) **6**, 218 (1939).

Mitarb.,[39] *Lauer* und *Stodola*[40]). Bei geringer Kettenlänge lassen sich die ungesättigten Säuren sogar durch Destillation in die geometrischen Isomeren spalten, die dann zu den entsprechenden cis- und trans-Olefinen weiterverarbeitet werden können.

α-Olefine lassen sich nach der Ungesättigte-Säuren Methode nicht darstellen, da die Zersetzung der entsprechenden unverzweigten β-halogenierten Carbonsäuren wesentlich radikalerer Reaktionsbedingungen bedarf, welche von Umlagerung begleitet wären.

Eine interessante Synthesemöglichkeit für Olefine wurde noch von *Fischer* und *Stoffers*[41] in der Einwirkung von einem Mol Kohlenmonoxyd auf zwei Mol grignardisiertes Alkylhalogenid beschrieben. Naturgemäß ist diese Darstellungsweise auf die Synthese von Olefinen mit ungerader Kohlenstoffzahl und zentraler Lage der Doppelbindung beschränkt. Außerdem geben sekundäre Alkylhalogenide nur geringe und tertiäre gar keine Ausbeuten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 13 Olefinsynthesen durchgeführt; die erhaltenen Olefine wurden einer sehr eingehenden Reinheitsprüfung, unter besonderer Berücksichtigung der Möglichkeit einer Verunreinigung mit Isomeren, unterzogen. Für die Darstellungen wurde jeweils eine der drei am aussichtsreichsten erscheinenden Methoden: Halbreduktion der Acetylene, Allylbromidmethode und *Boords*che β-Bromäthermethode, herangezogen. Die Wahl der Methode im Einzelfall war teils durch die Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien, teils durch die Eigentümlichkeiten der Darstellungsweisen bedingt. Die Anwendung dieser drei Methoden innerhalb einer Arbeit bietet eine gute Möglichkeit, deren Leistungsfähigkeit miteinander zu vergleichen. Mit der Ausnahme von n-Octen-3[42] sind übrigens Darstellungen von Olefinen mit mehr als 7 C-Atomen nach der *Boords*chen Methode noch nicht in der Literatur beschrieben worden, sondern nur, wie wir dem Tabellenwerk *Egloffs*[43] entnehmen konnten, in unveröffentlichten Dissertationen der *Ohio State University*, von Mitarbeitern *Boords*.

Experimenteller Teil.

I. Synthesen nach der *Boords*chen β-Bromäthermethode.

Das Schema der in drei Stufen erfolgenden Darstellung wurde bereits gegeben. Nach dieser Methode wurden n-Hexen-1, -3, n-Octen-1, -2, -3 und 2-Methylhepten-3 synthetisiert. Ausgangsmaterialien für diese

[39] *Young, Dillon* und *Lucas*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2529 (1929); *Lucas* und *Prater*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1682 (1937).
[40] J. Amer. chem. Soc. **56**, 1216 (1934).
[41] Liebigs Ann. Chem. **500**, 253 (1933).
[42] *Wibaut* und *Gitsels*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59**, 947 (1940).
[43] *Egloff*, Physical Constants of Hydrocarbons, vol. I (1939).

Olefine waren, in der obigen Reihenfolge: Paracetaldehyd und n-Butylbromid, letzteres aus n-Butanol mit einer Ausbeute von 91% dargestellt,[44] wobei die Hauptfraktion, 750 g, bei Destillation in einer *Widmer-Schenk*-Kolonne mit 18 cm Spirallänge bei 100 bis 100,5° überging (bei allen im folgenden angegebenen Destillationen handelt es sich, wenn keine andere Angabe erfolgt, um diese Kolonne); n-Butyraldehyd, ein „*Heyl*"-Präparat, Sdp. 74,2 bis 74,4°, und Äthylbromid, ein „*Schering-Kahlbaum reinst*"-Präparat; Paracetaldehyd und n-Hexylbromid, ein „*Schering-Kahlbaum reinst*"-Präparat, 700 g gingen bei 154,2 bis 155,2° über; n-Heptaldehyd, ein „*I. G.*"-Produkt, Sdp. 39 bis 40° (9 Torr), und Methylbromid, ein „*Merck reinst*"-Präparat; n-Butyraldehyd und n-Butylbromid, beide wie oben; n-Valeraldehydd äthylacetal, auf dessen Synthese später noch eingegangen werden wird, und n-Propylbromid, ein „*Heyl*"-Präparat, Sdp. 70,5 bis 71°; iso-Valeraldehyd, ein „*I. G.*"-Produkt, Sdp. 91 bis 91,5°, D_{ϱ}^{20} 0,7979, und n-Propylbromid, wie oben.

Die unsymmetrischen Olefine können stets aus zweierlei Paaren von Ausgangsmaterialien synthetisiert werden. Die Auswahl wurde so getroffen, daß keine der Beschränkungen der Methode berührt wurde. Die Synthese von 2-Methylhepten-3 aus n-Valeraldehyd und Isopropylbromid hätte beispielsweise dank der Verwendung eines sekundären Bromids nur eine geringe Ausbeute erwarten lassen. In allen anderen Fällen wurde ein möglichst niederer Aldehyd gewählt, da sich hohe Aldehyde schlechter durch Destillation reinigen lassen wie hohe Alkylbromide, außerdem erhält man auf diese Weise auch tiefer siedende Dibromäther. Im Falle des n-Octen-2 wurde deshalb Heptaldehyd verwendet, weil es trotz vieler Bemühung nicht gelang, einen einwandfreien n-Amylalkohol im Handel aufzutreiben. Aus dem gleichen Grunde mußte auch bei n-Octen-4 der Valeraldehyd synthetisiert werden. In diesem Fall ist ja nur die eine Kombination von Ausgangssubstanzen möglich.

n-Valeraldehyddiäthylacetal. Für diese Synthese wurde zunächst die Methode von *Stephen*[45] herangezogen. Wie aber schon *Williams*[46] feststellen konnte, gibt diese Darstellungsweise auf aliphatischem Gebiet keineswegs so gute Resultate wie bei aromatischen Aldehyden. In unserem Fall gelang es nicht, über eine Ausbeute von 17% herauszukommen, und auch dieses Resultat konnte nur nach einer zeitraubenden und umständlichen Arbeitsweise erzielt werden. Die Darstellung erfolgte deshalb dann mittels Orthoameisensäureäthylester.[47] Auch hier konnten erst

[44] Org. Synth. Coll. Vol. I, 26.

[45] *Stephen*, J. chem. Soc. London **1925**, 1874; *Fulton* und *Robinson*, J. chem. Soc. London **1939**, 201.

[46] J. Amer. chem. Soc. **61**, 2248 (1939).

[47] *Bodroux*, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 585 (1904); *Tschitschibabin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 186 (1904); Bull. Soc. chim. France (4) **43**, 239 (1928); *Wood* und *Comeley*, J. Soc. chem. Ind. **42**, 429 (1923).

nach einer Reihe von Versuchen Reaktionsbedingungen gefunden werden, welche befriedigende und reproduzierbare Ausbeuten ergaben. Die Schwierigkeit der Synthese liegt in der Gefahr des Umsatzes einer zweiten Äthoxygruppe mit dem Grignardreagens.

In einem mit KPG-Rührer, Rückflußkühler (mit $CaCl_2$-Rohr) und Tropftrichter versehenen Kolben wurden 1,08 Mol Orthoameisensäureester am Wasserbad erwärmt und unter Rühren eine aus 0,92 Mol n-Butylbromid (Herkunft wie oben) und 1 g-Atom Mg in 600 ccm Äther auf die übliche Weise dargestellte und von nicht umgesetztem Mg dekantierte Grignardreagenslösung innerhalb von 200 Minuten zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch im Sieden gehalten wurde. Zur Beendigung der Reaktion wurde dann, nach Entfernung des Wasserbades, noch weitergerührt, bis sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, und mit Eis zersetzt. Ohne anzusäuern — um das Produkt einheitlich als Acetal zu erhalten und nicht umgesetzten Orthoester zurückgewinnen zu können — wurde die Ätherschicht abgetrennt und der restliche Mg-Hydroxydbrei einige Male mit Äther gut durchgearbeitet, die vereinigten Ätherauszüge mit $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 10 Torr gingen dabei die folgenden Fraktionen über:

bis 43° 5 g
„ 50° 31,5 „ (0,21 Mol) Orthoester = 20%
„ 54° 16 „ Zwischenfraktion
„ 57° 83,5 „ (0,52 Mol) Acetal = 48%

Die Ausbeute erhöhte sich noch durch die Aufarbeitung der aus Orthoester und Acetal bestehenden Zwischenfraktionen, die für mehrere Ansätze gemeinsam erfolgte.

I. Stufe: *Dibromäther.* Während *Boord* im allgemeinen den Dibromäther über die Zwischenstufe des α-Chloräthers, durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung des Aldehyds und anschließende Bromierung, darstellt, fanden wir, wie auch *Wibaut*[42] bei der Darstellung von n-Octen-3 feststellte, daß die direkte Bromierung sowohl schneller als auch in mindestens so guten Ausbeuten zum Ziel führte, zumindest bei Aldehyden mit gerader Kette. Bei verzweigten Aldehyden scheint die *Boord*sche Arbeitsweise wesentlich günstiger zu sein.

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Becherglas, das in ein Kühlbad (Methanol-Trockeneis) gesetzt war, wurden 4 Mol Aldehyd in 4,4 Mol abs. Alkohol gelöst und auf 0° gekühlt. Durch den Tropftrichter wurden dann unter Rühren 8,12 g-Atom im Verlaufe von 2 Stunden zugetropft. Durch entsprechende Kühlung wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches möglichst auf 0° gehalten. Bei gelegentlichen Temperaturanstiegen wurde die Zugabe von Brom so lange unterbrochen, bis sich der Kolbeninhalt wieder abgekühlt hatte. Bei höheren Aldehyden bildeten sich manchmal fest an den Wandungen haftende kristalline Niederschläge, die die Kühlung erschwerten, sich aber im weiteren Verlauf der Reaktion wieder auflösten. Nach beendeter Bromzugabe wurde noch bis zur Erwärmung auf Zimmertemperatur weitergerührt. Das dann nur mehr schwach gelbliche Reaktionsgemisch trennte sich in zwei Schichten, von denen bei höheren

Aldehyden (Heptaldehyd) die obere, bei den anderen die untere den gewünschten Dibromäther darstellte. Dieser wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Dibromäther des Acetaldehyds noch recht wasserlöslich ist und daher, um Verluste zu vermeiden, nur mit geringen Wassermengen behandelt werden darf. Da die Dibromäther auch im Vakuum nur unter Zersetzungserscheinungen destillierbar sind, wurde meist von dieser Operation Abstand genommen und nur ein eventueller Vorlauf im Vakuum abdestilliert. Nach dieser Vorschrift konnten Ansätze bis zu 8 Mol Aldehyd ohne Schwierigkeit verarbeitet werden. Versuche, die Reaktionszeit durch tiefere Reaktionstemperatur oder intensivere Kühlung abzukürzen, führten stets zu geringeren Ausbeuten, einmal sogar zu einem explosionsartigen Überkochen des Kolbeninhalts. Auch ein Ansatz mit einem 50%igen Bromüberschuß führte zu einer schlechteren Ausbeute.

Im Falle der Synthese von n-Octen-4 erwies es sich als unnotwendig, das Acetal zum Aldehyd zu verseifen. Die Reaktionsbedingungen bei der Darstellung der α-Chloräther aus Aldehyd, Alkohol und HCl-Gas machen ja die Bildung eines Acetals als Zwischenprodukt wahrscheinlich; überdies konnten auch *Reichert, Baily* und *Nieuwland*[48] durch Bromierung eines Dimethylacetals zu dem entsprechenden α,β-Dibromäther gelangen. Erwartungsgemäß ließ sich das Acetal auch in unserem Fall direkt mit HCl-Gas in den α-Chloräther überführen und ebenso gelangten wir durch Bromierung zu dem gewünschten α,β-Dibromäther, wobei der letztere Weg eine um 20% bessere Ausbeute ergab. Die Durchführung der Bromierung, wie auch der Chlorierung, erfolgte analog der der Aldehyde, natürlich sinngemäß ohne Alkoholzusatz.

Die Dibromäther, die bei Destillation farblos übergehen, verfärben sich sehr rasch und besitzen einen scharfen Geruch.

Tabelle 1. Dibromäther.

Dibromäther	Siedepunkt	Torr	Ausbeute in %	
			mit Dest.	ohne Dest.
1-Äthoxy-1,2-Dibromäthan	55—58	9	—	70
1-Äthoxy-1,2-Dibrombutan	78—81	9	52	61,5
1-Äthoxy-1,2-Dibrompentan	90	12	71	87
1-Äthoxy-1,2-Dibromheptan	—	—	—	79
4-Äthoxy-3,4-Dibrom-2-Methylbutan	80—85	10	44	50
1-Äthoxy-1,2-Dibrom-2-Methylpropan	70—75	11	24	—

II. Stufe: *β-Bromäther.* Das Grignardreagens wurde in der üblichen Weise aus 1,15 Mol Alkylbromid, 1,27 g-Atom Mg und 500 ccm Äther dargestellt. Für die Umsetzung mit dem Dibromäther muß die Lösung von nicht umgesetztem Mg befreit werden. Nach einigen Versuchen mit Abfiltrieren und

[48] J. Amer. chem. Soc. **45**, 1552 (1923).

Abhebern mittels eines Rohres mit eingebauter Sinterplatte erwies es sich am günstigsten, die Grignardreagenzlösung einfach gut absitzen zu lassen, am besten über Nacht, und dann möglichst schnell zu dekantieren. Der Kolben mit der Grignardreagenzlösung wurde mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehen und durch Kühlung mit einem Methanol-Trockeneisbad die Temperatur der Lösung auf — 10° gebracht. Unter Rühren wurde dann 1 Mol Dibromäther, gelöst in einem gleichen Volumen Äther, im Verlaufe von $1^3/_4$ Stunden zugetropft, wobei die Temperatur stets bei — 5 bis — 10° gehalten wurde. Zum Abschluß wurde noch etwa 3 Stunden bis zur Erwärmung auf Zimmertemperatur weitergerührt. Der Trockeneisverbrauch betrug 3 kg. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt, mit HCl angesäuert, die Ätherschicht abgetrennt, die wäßrige Schicht noch dreimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherlösungen mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde dann zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert. Ein Versuch, die Reaktionszeit durch intensivere Kühlung (bei gleichbleibender Reaktionstemperatur) wesentlich zu verkürzen — es wurden dabei 2 Mol Dibromäther innerhalb einer halben Stunde zugesetzt —, ergab eine um 30% verringerte Ausbeute. Auch mit konzentrierteren Lösungen bekam man schlechtere Ausbeuten.

In zwei Fällen konnte nicht der gewünschte β-Bromäther erhalten werden. In dem einen Fall, der versuchten Synthese von 2-Methylhepten-2, kam dieser Mißerfolg nicht unerwartet, da bereits *Boord* auf die Schwierigkeiten hingewiesen hat, welche sich bei der Verarbeitung von Aldehyden mit Verzweigung in α-Stellung, in diesem speziellen Fall also iso-Butyraldehyd, ergeben. Zwar konnte *Boord* den entsprechenden β-Bromäther in geringer Ausbeute darstellen, bezeichnete aber selbst diesen als unrein und das gleiche gilt auch für das von ihm aus diesem β-Bromäther gewonnene 2-Methylpenten-2, wie man aus einem Vergleich der physikalischen Daten mit denen eines 1938 von einem Mitarbeiter *Boords* wahrscheinlich auf anderem Weg hergestellten Produktes schließen kann (*Egloff*[43]).

Unerwartet kam der Mißerfolg bei der Synthese von 2,5-Dimethylhexen-3. Ausgangsprodukt war dabei derselbe iso-Valeraldehyd, der für die Synthese von 2-Methylhepten-3 Verwendung gefunden hatte, nur daß bei der Darstellung des β-Bromäthers der Dibromäther statt mit normalem diesmal mit iso-Propylbromid umgesetzt wurde.

Das in dem für den β-Bromäther zu erwartenden Siedebereich mit geringer Ausbeute übergehende Produkt zeigte im Gegensatz zu den anderen β-Bromäthern, die sich ohne Gefahr durch Destillation reinigen lassen und einen angenehmen würzigen Geruch haben, starke Zersetzungserscheinungen, HBr-Entwicklung und starke Braunfärbung, so daß von einer weiteren Verarbeitung abgesehen wurde.

Da von *Boord* Veröffentlichungen nur bis zu den Heptenen vorliegen, konnte ein solcher Fall, Kombination eines in β-Stellung verzweigten

Aldehyds mit einem sekundären Alkylbromid, bei ihm noch nicht vorkommen. Vielleicht liegt hier eine neue allgemeine Beschränkung der β-Bromäthermethode vor.

Tabelle 2. β-Bromäther.

β-Bromäther	Siedepunkt	Torr	% Ausbeute, berechnet auf	
			Dibrom-äther	Aldehyd
1-Brom-2-Äthoxyhexan	77—81	10	35,3*	17,5*
3-Brom-4-Äthoxyhexan	67—69	9	59	36,6
1-Brom-2-Äthoxyoctan	104—106	8	70	49
3-Brom-4-Äthoxyoctan	90—92,5	9	72,5	44,5
4-Brom-5-Äthoxyoctan	92—95	11	55	48
3-Brom-2-Äthoxyoctan	101—103	12	51	40,3
2-Methyl-3-Brom-4-Äthoxyheptan .	91—93	12	41	20,5
2-Methyl-2-Brom-3-Äthoxyheptan .	100—105	10	19,7	4,7

* Die geringeren Ausbeuten sind durch versuchsweise abgeänderte Reaktionsbedingungen verursacht.

III. Stufe: *Einführung der Doppelbindung.* In Übereinstimmung mit den von *Wibaut*[42] bei der Synthese von n-Octen-3 gemachten Erfahrungen zeigte es sich bei dieser Arbeit im Falle des n-Octen-1, daß bei Befolgung der Vorschrift von *Boord*: mehrstündiges Kochen des β-Bromäthers mit Zinkstaub in iso-Propylalkohol, nur eine sehr geringe Ausbeute an Olefin, dagegen reichlich höher siedende Anteile, wahrscheinlich Polymerisationsprodukte, erhalten wurden. Im Falle der beiden Hexene hingegen konnte diese Methode mit gutem Erfolg angewandt werden. Bedenkt man, daß *Boord* nach seiner Methode bei den Heptenen noch Ausbeuten bis 88% erhält, so muß dieser Sprung in der Polymerisationsfähigkeit beim Übergang zu den Octenen bemerkenswert erscheinen, auch wenn man in Betracht zieht, daß ganz allgemein höhere Olefine leichter polymerisieren, wie beispielsweise aus der Arbeit von *Goldwasser* und *Taylor*[15] hervorgeht. Auf Grund dieser Erfahrungen bei n-Octen-1 und n-Octen-3 wurde dann die Einführung der Doppelbindung bei allen Octenen nach dem von *Wibaut* modifizierten Verfahren durchgeführt, bei welchem das gebildete Olefin laufend abdestilliert und so die Polymerisation hintangehalten wird.

In einem dreifach tubuliertem Kolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und absteigendem Kühler wurden zunächst 250 ccm Methanol (90%) und 80 g Zinkstaub so weit erhitzt, daß der Alkohol langsam in die Vorlage destillierte. Dann wurden 0,5 Mol β-Bromäther, jeweils in so viel Methanol (90%) gelöst, als notwendig war, das Flüssigkeitsniveau im Kolben auf gleicher Höhe zu halten, unter kräftigem Rühren mit einer Geschwindigkeit

von 50 g in der Stunde zugetropft. Das sich bildende Olefin ging in heterogener Destillation über. Weiterer β-Bromäther wurde dann in Chargen von 0,25 Mol zugetropft, nachdem jedesmal zuerst weitere 40 g Zinkstaub zugegeben worden waren. Dieses Vorgehen erwies sich als notwendig, da bei größeren Ansätzen das entstehende Zinksalz nicht umgesetztes Zink okkludierte. Nachdem der gesamte β-Bromäther zugesetzt worden war, wurde noch einmal eine Portion Zink eingetragen und so lange weiterdestilliert, bis das Destillat bei Verdünnen mit Wasser keinen nennenswerten olefinischen Anteil mehr abschied. Das gesamte Destillat wurde dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, zur rascheren Trennung der Schichten eventuell noch Ammonsulfat zugesetzt und die abgetrennte olefinische Schicht mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet.

Im Falle der beiden Hexene wurde die Vorschrift von *Boord* befolgt, wobei jeweils 0,5 Mol β-Bromäther mit 200 g Zinkstaub und 200 ccm iso-Propylalkohol 8 Stunden am Rückfluß gekocht wurden. Das gebildete Olefin wurde dann mit absteigendem Kühler so lange abdestilliert, bis die Übergangstemperatur auf den Siedepunkt des Alkohols gestiegen war. Kochen und Abdestillieren wurde mit dem gleichen Zeitabstand so lange wiederholt, bis das Destillat bei Verdünnen mit Wasser kein Olefin mehr abschied; im allgemeinen genügte eine zweimalige Wiederholung des Vorganges. Die vereinigten Destillate wurden mit der fünffachen Menge Wasser versetzt und das abgeschiedene Olefin wie oben weiterverarbeitet.

Die Rektifizierung der Roholefine erfolgte, wie auch im Falle der Endprodukte der anderen Olefinsynthesen, in einer *Jantzen*-Kolonne. Auf die genauen Versuchsbedingungen und den Verlauf der einzelnen Destillationen wird in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden. Für die Berechnung der Ausbeuten wurden jene Fraktionen herangezogen, die auf Grund ihrer physikalischen Daten als weitgehend rein anzusehen waren.

Tabelle 3. Olefinausbeuten nach der β-Bromäthermethode.

Olefin	Ausbeute in %, berechnet auf	
	β-Bromäther	Aldehyd
n-Hexen-1	20*	3,5*
n-Hexen-3	54	19,8
n-Octen-1	56	27,5
n-Octen-2	63,2	25,5
n-Octen-3	53**	23,5
n-Octen-4	56	22,5
2-Methylhepten-3	64	13

* Die schlechte Ausbeute ist eine Folge von Verdunstungsverlusten bei der Fraktionierung. Rohausbeute betrug 70%.

** Bei Zugrundelegen der physikalischen Daten des Produktes von *Wibaut* belaufen sich die Ausbeuten auf 70 bzw. 37% gegenüber 70 bzw. 19,9% bei *Wibaut*.

II. Synthesen nach der Allylbromidmethode.

Eine Gefahr bei dieser sonst am raschesten zum Ziel führenden Methode liegt darin, daß bei ihr nicht umgesetzte Ausgangssubstanzen sowie Nebenprodukte, sowohl von der Darstellung des Grignardreagens wie auch von der Umsetzung mit Allylbromid, in das Endprodukt mitgeschleppt werden, und in manchen Fällen die Siedepunkte von Verunreinigung und Olefin so nahe beisammen liegen, daß eine befriedigende Trennung große Schwierigkeiten bietet. Aus solchen Überlegungen heraus wurde beispielsweise die Synthese von n-Hexen-1 nach der langwierigeren *Boord*schen Methode durchgeführt. Der Gefahr einer Verunreinigung des Endproduktes mit Bromiden versuchen manche Autoren durch Behandeln des Olefins mit Natrium oder Natriumalkoholat zu begegnen, ein Vorgang, welcher besonders bei höherer Temperatur infolge der leichten Isomerisierbarkeit der Olefine nicht unbedenklich erscheint. Das gleiche gilt auch für das Ansäuern der Lösung bei Zersetzung des Grignards. Solche Operationen wurden in dieser Arbeit vermieden.

Nach der Allylbromidmethode wurden n-Hepten-1, 6-Methylhepten-1, n-Nonen-1, n-Undecen-1 und n-Heneikosen-1 dargestellt, letzteres allerdings nur in Form eines Rohproduktes, von welchem keine physikalischen Daten gemessen wurden, da sich eine entsprechende Fraktionierung wegen des hohen Siedepunktes und der nahe siedenden Verunreinigungen nicht durchführen ließ. Die Ausgangsmaterialien für die nach der Allylbromidmethode hergestellten Olefine waren in der obigen Reihenfolge: n-Butylbromid, wie früher angegeben; iso-Amylbromid, aus iso-Amylalkohol hergestellt (Ausbeute 82,5%[44]). Letzterer wurde durch Fraktionierung von Fuselöl in einer Kolonne mit 50 theoretischen Böden gewonnen (n_D^{20} des Alkohols: 1,4068, des Bromids: 1,4417); n-Hexylbromid, wie früher angegeben; n-Octylbromid aus n-Octylalkohol („*Heyl*") mit 85% Ausbeute (nach Org. Synth.), Sdp. 75 bis 76° (11 Torr); n-Octadecylbromid, Schmp. 28°. Das in allen Fällen Verwendung findende Allylbromid war ein „*Merck reinst*"-Präparat.

Das Grignardreagens wurde in der üblichen Weise aus 1,1 Mol Alkylbromid, 1,21 Mol Mg und 600 ccm Äther hergestellt. Zur Vermeidung von das Endprodukt verunreinigenden Nebenprodukten ist es in diesem Fall besonders wichtig, jede Feuchtigkeit auszuschließen, für einen gleichmäßigen Gang der Reaktion zu sorgen und am Ende durch Kochen am Rückfluß einen möglichst vollständigen Umsatz des Bromids sicherzustellen. Die Grignardreagenzlösung wurde dann von nicht umgesetztem Mg dekantiert, in einen Kolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler gebracht und unter Rühren 1 Mol Allylbromid, gelöst in 200 ccm Äther, innerhalb von $1^1/_2$ Stunden zugetropft. Durch Kühlung mit fließendem Leitungswasser wurde die Reaktion so weit gemäßigt, daß sich im Kühler gerade noch etwas Äther kondensierte. Nach beendeter Reaktion wurde noch eine Stunde am

Rückfluß gekocht. Im Falle des n-Hepten-1 war das Zutropfen des Allylbromids bei einer Temperatur von — 10° durchgeführt worden. Bei dieser tiefen Temperatur erfolgte aber scheinbar fast gar kein Umsatz, denn als nach Zugabe des gesamten Allylbromids die Kühlung entfernt wurde und sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur erwärmte, setzte plötzlich eine äußerst stürmische Reaktion ein.

Das Reaktionsgemisch wurde, ohne anzusäuern, mit Eis zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, die wäßrige noch dreimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurden die Roholefine in der *Jantzen*-Kolonne fraktioniert, dabei n-Undecen-1 im Vakuum.

Im Falle des n-Heneikosens war schon bei der Darstellung des Grignardreagens der Einfluß der langen Kette durch eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar geworden, dementsprechend wurde auch der Umsatz mit Allylbromid unter Erwärmen am Wasserbad durchgeführt und nach beendeter Reaktion noch 10 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fiel das Reaktionsprodukt in glänzenden Kristallblättchen aus, welche beim Zersetzen mit Eis in der Ätherschicht suspendiert blieben. Bei dem hohen Siedepunkt dieses Olefins ($Sdp._{0,5\ Torr.}$ = 155°) mußte von einer Fraktionierung in der *Jantzen*-Kolonne Abstand genommen werden. Die Destillation in der kleineren Kolonne genügte nicht, um die bei der geringen Reaktionsgeschwindigkeit begünstigten Nebenprodukte hinreichend abzutrennen. Die reinste Fraktion hatte nach Umkristallisieren aus iso-Propylalkohol einen nicht sehr scharfen Schmelzpunkt von 35° (*Schmidt*[27]: 35,5°). In der Mikroschmelzpunktsapparatur erwies sich dieses Produkt als eindeutig unrein (Schmp. 32,5 bis 33°).

Tabelle 4. Olefinausbeuten nach der Allylbromidmethode.

n-Hepten-1	21%*
6-Methylhepten-1	39%
n-Nonen-1	34%
n-Undecen-1	38%
(n-Heneikosen-1).....	(26,5%)

* Die schlechtere Ausbeute ist durch die niedrigere Reaktionstemperatur bedingt.

III. Synthesen nach der Acetylenmethode.

Diese Darstellungsweise, die wie die *Boord*sche Methode ein allgemeines Anwendungsbereich besitzt, eignet sich besonders für die Darstellung von endständigen sowie von symmetrisch substituierten Äthylenen, da sich in diesen Fällen die Synthese der entsprechenden Acetylene besonders einfach gestaltet (*Hennion*[35]). Das ungewohnte Arbeiten mit flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium und die Handhabung der blauen Natriumlösung bietet natürlich im Anfang gewisse Schwierigkeiten. Die Acetylenmethode fand für die Darstellung von n-Octen-4 (trans) und n-Decen-5 (cis und trans) Verwendung. Ausgangsmaterialien waren dabei

n-Propylbromid und n-Butylbromid, die Herkunft beider Präparate wurde bereits weiter oben angegeben.

I. Stufe: *Disubstituiertes Acetylen.* Es wurde, mit kleinen Abweichungen, die Vorschrift von *Hennion* befolgt. Zunächst wurde eine Natriumamidlösung nach *Vaughn*[49] dargestellt, und zwar am günstigsten in einem Dewar-Kolben, da diese Lösung nicht sofort Verwendung findet. 2 g Na und 0,5 g $Fe(NO_3)_3$ wurden in 900 ccm flüssigem NH_3, der einer auf den Kopf gestellten Stahlbombe entnommen worden war, gelöst und dann so lange ein Strom getrockneter Luft durchgeleitet, bis die blaue Farbe verschwunden war. Dann wurden 2 g-Atome Na, in kleine Stücke geschnitten, innerhalb einer halben Stunde unter ständigem Schütteln zugefügt. Die Reaktion ist beendet, wenn die blaue Farbe der Lösung einem durch das reduzierte Eisen bedingten schmutzigen Grau gewichen ist.

Die Darstellung der Natriumacetylidlösung erfolgte in einem mit Rührer und Gaseinleitrohr versehenen Kolben. Da im Laufe der Reaktion das Einleitrohr manchmal durch Hydroxydbildung verstopft wird, wählt man hiefür vorteilhaft ein gerades Glasrohr, um es leicht mit einem Glasstab reinigen zu können. In den Kolben wurde zunächst 1 Liter flüssiges NH_3 gebracht und ein kräftiger Acetylenstrom durchgeleitet, der einer Dissousgasbombe entnommen, mit H_2SO_4 konz. gewaschen und über Natronkalk getrocknet worden war. Nach Sättigung des Ammoniaks wurden, unter Beibehaltung eines mäßigen Acetylenstroms und unter Rühren, 1,6 g-Atom Na, in kleine Stücke geschnitten, langsam eingetragen, wobei eine Blaufärbung der ganzen Lösung nach Möglichkeit vermieden wurde. War eine solche dennoch eingetreten, so wurde mit der weiteren Zugabe von Natrium gewartet, bis sich die Lösung bei Einleiten eines kräftigen Acetylenstroms wieder entfärbt hatte, da die Löslichkeit des Acetylens in der blauen Natriumlösung wesentlich geringer ist, wodurch sich die Reaktion sehr verzögert. Je schneller aber die Acetyliddarstellung durchgeführt werden kann, desto geringer ist der Natriumoxyd- und Amidgehalt der Lösung und desto besser auch die Ausbeute an *substituiertem* Acetylen. Aus dem gleichen Grund ist ein starker Acetylenstrom (aus einer Bombe) von großer Bedeutung, da ein solcher die Temperatur des flüssigen NH_3 stark erniedrigt (Verdampfung), wodurch die Löslichkeit für Acetylen erhöht wird.

Nach beendigter Acetylidbildung wurde die in Vorbereitung gehaltene Natriumamidlösung zugegossen und der Kolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler (am besten ein Dimrothkühler) versehen. Durch Zugabe von flüssigem NH_3 wurde der Inhalt des Kolbens auf 3 Liter gebracht und der Kühler mit flüssigem Ammoniak beschickt (dies wird am besten durch Hinaufdrücken mittels eines Gummiballons aus einer Spritzflasche bewerkstelligt). Innerhalb von 5 Stunden wurden dann 2,4 Mol Alkylbromid unter Rühren zugetropft, wobei eine zu heftige Reaktion, die stets von starker Schaumentwicklung begleitet war, möglichst vermieden wurde. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 3 Stunden weitergerührt und dann, besonders im Anfang sehr langsam und vorsichtig, in 2 Stunden 600 ccm Wasser zugetropft. Hierbei wurde so verfahren, daß die Tropfen durch den Rührer gegen die Wand versprüht wurden, um eventuell am Rand okkludierte Natriumreste, die sonst Anlaß zu unangenehmen Explosionen werden können, noch in einer konzentrierten Ammoniakatmosphäre zu zersetzen. Nachdem sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde die

[49] *Vaughn, Vogt* und *Nieuwland*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2120 (1934).

organische Schichte abgetrennt und nacheinander mit Wasser, HCl verd., Wasser und Sodalösung gewaschen. Zur Beseitigung lästiger Emulsionen erwies es sich oft als günstig, beim Ausschütteln mit HCl durch ein Filter zu saugen. Die über $CaCl_2$ getrockneten Acetylene wurden fraktioniert und ergaben dabei die folgenden Ausbeuten: n-Octin-4 45%, n-Decin-1 58%, n-Decin-5 60%.

Bei der Darstellung von n-Decin-1 entfiel natürlich die Zugabe einer Natriumamidlösung und wurde nur die Hälfte der in obiger Vorschrift angegebenen Alkylbromidmenge zugegeben.

Die hier angewandte Versuchsanordnung unterscheidet sich darin von derjenigen *Hennions*, daß bei der Acetyliddarstellung die Zugabe des Natriums nicht in Form der sehr unangenehm zu handhabenden blauen Natriumlösung erfolgte, sondern stückweise, was eine bessere Dosierung ermöglichte. Dadurch, daß man zu Beginn der Reaktion ein großes Flüssigkeitsvolumen benützt, erübrigen sich spätere Ammoniakzugaben, die stets von heftigem Aufschäumen begleitet waren. Auch zersetzt *Hennion* zunächst mit NH_3 konz., eine Vorsichtsmaßregel, die einfacher durch anfänglich sehr langsames Tropfen erreicht werden kann.

II. Stufe: *Halbhydrierung.*

a) Trans-Isomere durch Reduktion mit Natrium in flüssigem NH_3. In einem Kolben, versehen mit Kühler, Tropftrichter und KPG-Rührer, wurden 2,1 g-Atom Na in 2 Liter flüssigem NH_3 aufgelöst und 0,7 Mol Alkin innerhalb 1 Stunde unter Rühren zugetropft. Die Spitze des Tropftrichters mündete dabei unterhalb des Flüssigkeitsniveaus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden weitergerührt und dann, unter Beachtung der gleichen Vorsichtsmaßregeln wie bei der Darstellung des Alkins, mit 500 ccm Wasser zersetzt. Nachdem sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde die Olefinschicht abgetrennt, bis zum Verschwinden des NH_3-Geruches mit Wasser gewaschen und nach Trocknen über $CaCl_2$ zunächst in der 18-cm-Kolonne und dann in der *Jantzen*-Kolonne fraktioniert, dabei die Decene im Vakuum. Wegen der Möglichkeit einer Umlagerung wurde es bei den Decenen unterlassen, das Roholefin durch Behandeln mit HCl von Ammoniakresten zu reinigen, wie dies *Campbell* und *Eby*[36] durchführen, da keinerlei Notwendigkeit für ein solches Vorgehen besteht. Möglicherweise lassen sich Umlagerungsprodukte, welche beim n-Octen-4 (trans) festgestellt werden konnten und über welche in einer späteren Veröffentlichung noch eingehend berichtet werden wird, auf die in diesem Fall noch beibehaltene Säurebehandlung zurückführen.

Auch n-Decen-1 wurde aus den im allgemeinen Teil angeführten Gründen mit Natrium in flüssigem NH_3 reduziert, leider konnte das Roholefin, welches im Laufe der Kriegsereignisse verlorenging, nicht mehr fraktioniert werden.

b) Cis-Isomere durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel. Die Erschmelzung der *Raney*-Legierung, in einer Zusammensetzung von 42% Nickel, erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von *Maxted*[50] mit einem Induktionsofen* unter Verwendung eines „*Degussa*"-Sinterkorundtiegels, der übrigens zwar die Operation überstand, danach aber Sprünge aufwies, die eine weitere

[50] *Maxted*, Handbuch der Katalyse VII, 1, 669 (1943).

* Von Prof. *Nießner*, Techn. Hochsch. Wien, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

Verwendung unmöglich machten. Als Decksalz fand eine Mischung 69,6% $BaCl_2$ 30,4% KCl Verwendung. Die Zersetzung der Legierung erfolgte nach *Paul* und *Hilly*.[51]

Die katalytische Hydrierung wurde in Ansätzen von 0,25 Mol Alkin, gelöst in 75 ccm Alkohol (95%) mit 1 g *Raney*-Nickel (feuchtes Gewicht) in einer mit fließendem Leitungswasser gekühlten Schüttelente (ohne Kühlung erwärmt sich die Lösung beträchtlich) durchgeführt. Die Hydrierung wurde immer 3% vor Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge unterbrochen, da die entsprechenden Alkane mit ihren Siedepunkten näher an den Olefinen liegen wie die Alkine. Nach beendeter Hydrierung wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt, die abgetrennte Olefinschicht mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Die Fraktionierung erfolgte wieder in der *Jantzen*-Kolonne im Vakuum.

Tabelle 5. Olefinausbeuten nach der Acetylenmethode.

	% Alkin	% Olefin	% Gesamtausbeute
n-Octen-4 trans	45	44	20
n-Decen-1*	58	(70)	(41)
n-Decen-5 trans	60	75	45
n-Decens-5 cis	60	33,4**	20

* Die Olefinausbeuten beziehen sich auf ein in einer 10-cm-Füllkörperkolonne innerhalb 1,5° übergehendes Rohprodukt.

** Die relativ schlechte Ausbeute ist sowohl auf die geringere Reinheit des mit Alkin und Alkan verunreinigten Rohproduktes als auch auf Verdunstungsverluste bei der aus diesen Gründen besonders langsam durchgeführten Vakuumdestillation ($Sdp._{10\ Torr} = 54°$) zurückzuführen.

Überblick über die Ergebnisse.

Über Messung und Auswertung der physikalischen Daten der bei der Destillation der Olefine anfallenden Fraktionen wird in einer späteren Veröffentlichung eingehend berichtet werden. Die in Tab. 6 enthaltenen Werte beziehen sich auf die jeweils am reinsten erachtete Fraktion der einzelnen Olefine. Ein Vergleich mit der Literatur, hier sei besonders auf *Egloff*[43] verwiesen, zeigt gute Übereinstimmung mit den auf Grund kritischer Durchsicht vertrauenswürdig erscheinenden Werten, mit Ausnahme der für n-Octen-4 nach beiden Darstellungsarten erhaltenen Werte, ein Befund, der später noch auf andere Weise (Raman-Analyse) bestätigt werden konnte, dessen Ursache aber noch aufzuklären sein wird.

Alle drei Methoden gaben also weitgehend reine Produkte der zu erwartenden Struktur. Unter Berücksichtigung der erzielten Ausbeuten (Tab. 3, 4 und 5) erscheint für die Darstellung von α-Olefinen die Allylbromidmethode wegen ihrer schnellen und einfachen Durchführ-

[51] Bull. Soc. chim. France (5) 6, 1393 (1939); Neuere Meth. d. Org. Chem. Verl. Chemie, I, 80 (1943).

barkeit am geeignetsten; für ein von Nebenprodukten freies Olefin wird man allerdings auf eine wirksame Fraktionierung angewiesen sein, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß bei der Destillation der Endprodukte aller drei Methoden bei der Allylbromidmethode die Ausbeute an weitgehend reinen Fraktionen am geringsten war. Auch in dieser Arbeit hätte also die Verwendung einer wirkungsvolleren Kolonne die Ausbeute wesentlich verbessert. Bei Verwendung der Acetylenmethode hingegen erhält man, bei Reduktion des Alkins mit Natrium in flüssigem Ammoniak, von vornherein ein α-Olefin hoher Reinheit und bei den höheren Gliedern auch in sehr guten Ausbeuten, wobei man allerdings die etwas umständlichere Arbeitsweise in Kauf nehmen muß; bei tiefsiedenden Olefinen treten starke Verluste durch Entweichen von Kohlenwasserstoff mit dem verdampfenden Ammoniak auf. Bei Olefinen mit *nicht endständiger* Doppelbindung ist man von vornherein auf die *Acetylen*methode angewiesen, wenn man die cis- und trans-Isomeren in reiner Form erhalten will. Die nach der *Boord*schen Methode dargestellten Olefine stellen ein Gemisch der geometrischen Isomeren mit Überwiegen der cis-Form dar, wie in einer späteren Veröffentlichung gezeigt werden wird. Bei Olefinen mit Verzweigung an oder in der Nähe der Doppelbindung ist man allerdings auf die *Boord*sche Methode angewiesen.

Tabelle 6. Dichten und Brechungsexponenten.

Olefin	D_4^{20}	n_D^{20}	Methode
n-Hexen-1	0,6735	1,3875	*Boord*
n-Hexen-3	0,6785	1,3945	*Boord*
n-Hepten-1	0,6991	1,4000	Allyl
n-Octen-1	0,7154	1,4087	*Boord*
n-Octen-2	0,7223	1,4147	*Boord*
n-Octen-3	0,7184	1,4136	*Boord*
n-Octen-4	0,7203	1,4140	*Boord*
n-Octen-4 trans	0,7150	1,4119	Acetylen
6-Methylhepten-1	0,7110	1,4059	Allyl
2-Methylhepten-3	0,7084	1,4076	*Boord*
n-Nonen-1	0,7296	1,4157	Allyl
n-Decen-5 trans	0,7401	1,4243	Acetylen
n-Decen-5 cis	0,7447	1,4258	Acetylen
n-Undecen-1	0,7506	1,4259	Allyl

Studien über Phenoplaste.

2. Mitteilung: Addition von Äthylenoxyd durch Phenolalkohole.

Von

B. Becker und E. Barthell.

(Eingelangt am 30. August 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Bei der Einwirkung von Äthylenoxyd in wäßrig-alkalischer Lösung auf Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd, welche neben härtbaren Resolen auch Phenolalkohole und Phenol enthielten, beobachteten wir die Bildung einer im Alkali unlöslichen Substanz unter erheblicher Steigerung der Temperatur. Zur Aufklärung dieser Beobachtungen machten wir bereits im Jahre 1942 Versuche an Phenol und an einigen seiner Homologen. Diese Substanzen bilden, wie es in der 1. Mitteilung[1] gezeigt werden konnte, Phenylglykoläther, welche nach uns erst kürzlich bekannt gewordenen Quellen[2] auch therapeutische Wirksamkeit besitzen.

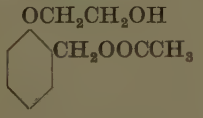
Durch die nachstehend beschriebenen Versuche wird das Verhalten von Äthylenoxyd zu einigen Phenolalkoholen und zu den entsprechenden Diphenylmethanderivaten, welche die primären Kondensationsstufen der Resole darstellen, aufgeklärt.

Wie die Phenolalkohole, neigen auch deren Reaktionsprodukte mit Äthylenoxyd zur Bildung harzartiger Substanzen. Besonders ausgeprägt ist diese Eigenschaft bei den niedrigen Homologen, wie z. B. bei den Methylolverbindungen des Phenols oder des Kresols. Daher war in diesen Fällen die Gewinnung analytisch reiner Substanzen schwierig oder nicht möglich.

Nach der Vorschrift von *Manasse*[3] hergestellter o-Oxybenzylalkohol, der neben der isomeren p-Verbindung noch Phenol enthielt, wurde durch mehrfaches Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff von Phenol befreit und in Gegenwart von Wasser und Alkali mit Äthylenoxyd versetzt. Die Umsetzung erfolgte wie bei den Phenolen unter lebhafter Wärmeentwicklung und Trübung der anfangs klaren Lösung. Gegen das Ende

[1] *Becker* und *Barthell*, Mh. Chem. **77**, 80 (1947).
[2] Lancet **247**, 175—176 (1944).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2409 (1894).

der Reaktion trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Durch Abtrennen der wäßrigen Lösung und durch vorsichtiges Neutralisieren wurde eine wasserhaltige, in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol, unlösliche Flüssigkeit erhalten, die beim Trocknen über 100° in eine in der Hitze zähflüssige, nach dem Erkalten jedoch elastische Masse überging. Alle Versuche zur Isolierung kristallisierter Produkte mißlangen, da die angewandten Reinigungs- und Trocknungsoperationen offenbar eine Kondensation herbeigeführt hatten. In der Folge verzichteten wir auf die Abtrennung des Phenols nach der Bildung des Oxybenzylalkohols. Wir setzten in einem weiteren Versuch das nach der Vorschrift von *Manasse* erhaltene Rohprodukt aus o-Oxybenzylalkohol und Phenol in Gegenwart von Alkali mit Äthylenoxyd um und isolierten das Reaktionsprodukt durch vorsichtige Neutralisation und durch rasche Fraktionierung unter vermindertem Druck. Geringe Anteile, welche bei der Fraktionierung bei 126 bis 127°/12 mm übergingen, lieferten bei der Analyse keine konstanten Werte. Vermutlich war die Kondensation bereits während der Fraktionierung aufgetreten, die, wie später gezeigt wird, von den freien Methylolgruppen ihren Ausgang genommen und zu Mehrkernverbindungen (Diphenyläthern, Diphenylmethanderivaten) geführt hatte. Diese Annahme wurde in dem vorliegenden Fall zunächst dadurch bestätigt, daß wir durch Veresterung der Methylolgruppen die Kondensation verhindern konnten. Das durch Kochen der Rohprodukte mit Essigsäureanhydrid nach mehrfachem Fraktionieren gewonnene Acetylprodukt lieferte Werte, die dem Essigsäureester des α-Oxy-β-(methylolphenoxy)-äthans (I) entsprechen:



I

Das Ergebnis wurde durch Verseifung des Esters bestätigt. Anderseits gelang es uns nicht, den freien Methylolphenylglykoläther durch Abspaltung der Acetylgruppe analysenrein zu erhalten.

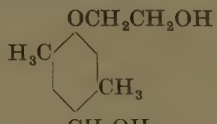
Diese Tatsache veranlaßte uns zu prüfen, ob man durch Anlagerung von Formaldehyd an Phenylglykoläther zu den entsprechenden Methylolverbindungen gelangen könnte. Alle Versuche, die wir mit sämtlichen von uns dargestellten Phenylglykoläthern[1] machten, wobei die Äther in Gegenwart von Alkali mit Formaldehyd behandelt worden waren, verliefen negativ. Voraussetzung für die Anlagerung von Formaldehyd im Sinne der von *Manasse* beschriebenen Reaktion scheint demnach eine nicht blockierte phenolische Hydroxylgruppe zu sein.

Bemerkenswert ist das Verhalten des aus Oxybenzylalkohol und Äthylenoxyd erhaltenen Reaktionsproduktes gegenüber Salzsäure. Ver-

setzt man die ölige Flüssigkeit oder die aus ihr durch Erhitzen gewonnene kautschukartige Masse mit konz. HCl, so erhält man eine klare Lösung, die nach längerem Stehen trüb wird und einen flockigen Niederschlag abscheidet. Versetzt man die mit konz. HCl frisch bereitete Lösung mit Wasser, erhält man gleichfalls einen flockigen Niederschlag. Aus Phenol hergestellte Resole, die wir durch Schwefelkohlenstoff von nicht umgesetztem Phenol befreit hatten und die nachträglich mit Äthylenoxyd behandelt worden waren, zeigten gegenüber konz. HCl ein ähnliches Verhalten, das durch das Auftreten von Oxoniumsalzen erklärt werden könnte.

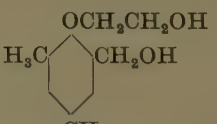
Das in Alkalien schwer lösliche, jedoch beständige 4-Methyl-2,6-methylolphenol[4] liefert mit Äthylenoxyd unter erheblicher Temperatursteigerung ein öliges, gleichfalls nicht näher definierbares Produkt, da es bei den Versuchen zur Reinigung verharzt.

Wesentlich günstiger verhalten sich die Reaktionsprodukte der isomeren Xylenolalkohole mit Äthylenoxyd, welche erst bei höheren Temperaturen Harze bilden. p-Xylenolalkohol[5] reagiert lebhaft unter den vorstehend mehrfach genannten Bedingungen mit Äthylenoxyd, wobei sich unter Wärmeentwicklung ein gelbes Öl aus der ursprünglich klaren Flüssigkeit abscheidet. Durch mehrfaches Umkristallisieren der bei 201 bis 202°/1 mm siedenden Fraktion wurde α-Oxy-β-(2,5-dimethyl-4-methylolphenoxy)-äthan (II), Schmp. 97 bis 98°, erhalten:



II

m-Xylenolalkohol[6] verhält sich gegenüber Äthylenoxyd ähnlich wie die p-Verbindung. Die Reaktionstemperatur steigt bis auf 80°. Aus dem durch schwaches Ansäuern gewonnenen Rohprodukt wurden zwei Kristallfraktionen mit den Schmelzpunkten 76° und 57° erhalten, die gemäß ihrer Bruttoformel $C_{11}H_{16}O_3$ dem α-Oxy-β-(2-methylol-4,6-dimethylphenoxy)-äthan (III):



III

entsprechen.

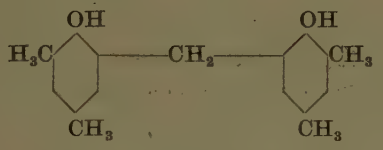
[4] *Ullmann* und *Brittner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2539 (1909).

[5] *Auwers* und *Ercklentz*, *Liebigs* Ann. Chem. **302**, 115 (1898).

[6] *Manasse*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3844 (1902); *Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2526 (1907).

Nadeln, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Benzin und Wasser. Die Mischschmelzpunkte liegen bis zu 25° tiefer. Die bei 76° schmelzende Substanz (IIIa) wurde aus dem Rohprodukt durch fraktionierte Destillation im Vakuum und durch Umkristallisieren aus Xylol-Petroläther erhalten. Durch mehrfaches Umkristallisieren des Rohproduktes aus Benzin erhielten wir die bei 56° schmelzende Substanz (IIIb). IIIa und IIIb geben Dibenzoesäureester mit dem gleichen Schmelzpunkt 101,5°. Durch Verseifung der Ester erhält man nur IIIa. Erhitzt man IIIb im Vakuum auf 140°, erhält man IIIa zurück. Auch bei der fraktionierten Destillation im Vakuum geht die Hauptmenge bei 198°/1 mm über und liefert nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Benzin nur IIIa. Infolge äußerer Umstände konnten die angeführten Beobachtungen nicht weiter aufgeklärt werden.

Einen weiteren Beitrag für die Kenntnis des Verlaufes der Reaktion zwischen Resolen und Äthylenoxyd liefert das Verhalten von Di-as. m-Xylenylmethan[7] (IV).



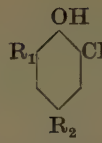
IV

Die Reaktion geht gleichfalls unter Steigerung der Temperatur, Trübung und Trennung der vorher klaren alkalischen Lösung vor sich. Das zähflüssige, klebrige Reaktionsprodukt kristallisiert auch nach wochenlangem Stehen im Exsikkator nicht aus. Auch den Benzoesäureester konnten wir nicht kristallisiert erhalten. Da sich das Di-as. m-Xylenylmethan aus m-Xylenolalkohol durch mehrstündiges Erhitzen in wäßrigen Alkalien leicht bildet,[7] war zu erwarten, daß III bei gleicher Behandlung in das Dixylenylmethanderivat übergeführt werden könnte. Aber auch nach zehnstündigem Kochen mit Natronlauge wurde die erwartete Umsetzung nicht erzielt und wir erhielten unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Auch durch Erhitzen auf höhere Temperaturen ist es möglich, Diphenylmethanverbindungen zu erhalten, wie an einigen substituierten Oxybenzolen gezeigt wurde. Eugenotinalkohol (V) und m-Xylenolalkohol (VI) werden durch Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd in die Diphenylmethanverbindung übergeführt.[8 9]

---

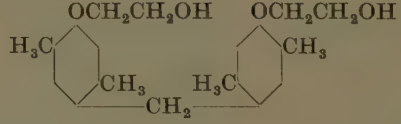
[7] *Frieß* und *Kann*, Liebigs Ann. Chem. **353**, 335 (1907).
[8] *Zinke* und *Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 543 (1941).
[9] *Euler*, *Adler* und *Cedwall*, Sv. Vet. Akad. Ark. Kemi 14 A Nr. 14 (1941).



V $R_1 = O \cdot CH_3$; $R_2 = CH_2CH:CH_2$

VI $R_1 = R_2 = CH_3$

α-Oxy-β-(2,5-dimethyl-4-methylolphenoxy)-äthen (II) erhitzten wir zwei Stunden auf 130 bis 140°, wobei wir eine wasserklare, klebrige, viskose Flüssigkeit, schwer löslich in Xylol und Benzin, erhielten. Durch die üblichen Reinigungsmethoden war eine analysenreine Substanz nicht zu erhalten. Bei dem Erhitzen wurde das Auftreten von Formaldehyd nicht wahrgenommen, dagegen entsprach der Gewichtsverlust dem Austritt von einem Mol Wasser. Wahrscheinlich handelt es sich um den aus zwei Molekülen von II unter Austritt von einem Molekül Wasser gebildeten Äther. Erhitzt man dagegen $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf 190 bis 200°, tritt Gasentwicklung und Geruch nach Formaldehyd auf. Der Gewichtsverlust entsprach nicht ganz dem für die Abgabe von 1 Mol Formaldehyd errechneten.[10] Nach dem Erkalten stellt das Reaktionsprodukt eine spröde, farblose Schmelze dar. Die feinpulverisierte Substanz wurde nach zweimaligem Umfällen mit Benzin aus Benzol und anschließendem Verreiben mit Petroläther gereinigt. Schmp. 134°. Das Härtungsprodukt ist durch die Elementaranalyse als das Diphenylmethanderivat des α-Oxy-β-(2,5-dimethyl-4-methylolphenoxy)-äthans (VII) erkannt worden.



VII

Experimenteller Teil.

1. Acetylprodukt des α-Oxy-β-(methylolphenoxy)-äthans (I)

In die kalte Lösung von 188 g Phenol und 13 g NaOH in 160 g Wasser wurden 120 g Formalin (30%ig) eingetragen und 5 Tage, bis zum Verschwinden des Geruches nach Formaldehyd, stehen gelassen. In die auf 8° gekühlte Lösung wurden 100 g Äthylenoxyd von gleicher Temperatur eingeführt. Während kurzer Zeit stieg die Reaktionstemperatur auf 85°. Nach dem Erkalten wurde mit verd. HCl vorsichtig neutralisiert, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Äthers erhaltene gelbe Öl wurde mehrmals fraktioniert. Bei 126 bis 127° und 12 mm wurde ein farbloses Öl erhalten, das bei der Elementaranalyse keine konstante

[10] *Zinke* und *Hanus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 205 (1941).

Werte lieferte. Die Substanz wurde daher mit der 1,5-fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht. Der Überschuß des Essigsäureanhydrids wurde durch Kochen mit Wasser entfernt, nach dem Erkalten mit NaCl gesättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wurde ein bei 154° und 28 mm siedendes farbloses Öl erhalten.

Ber. C 62,90, H 6,67. Gef. C 62,63, H 6,75.

Die Verseifung mit n/2 alkohol. KOH bestätigt die Anwesenheit eines Acetylrestes im Molekül:

0,2910 g Subst.: Verbr. 80,64 mg KOH, ber. 77,84 mg KOH.

2. α-Oxy-β-(2,5-dimethyl-4-methylolphenoxy)-äthan (II).

In eine Lösung von 60 g p-Oxypseudocumylalkohol, 20 g NaOH und 300 g Wasser wurden 30 g Äthylenoxyd eingeführt. Die anfangs klare Lösung trübte sich, nachdem die Temperatur 35° erreicht hatte. Bei 40° trennte sich das Gemisch. Nach Abscheidung der öligen Flüssigkeit wurde mit Essigsäure neutralisiert und ausgeäthert. Das Öl wurde mit der ätherischen Lösung vereinigt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde im Vakuum von 1 mm fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 201 bis 202° überging. Das Destillat erstarrte zu einer kristallinen Masse, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol Nadeln mit einem Schmp. 97 bis 98° lieferte.

Ber. C 67,38, H 8,16. Gef. C 67,45, H 7,92.

Mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in der 5-fachen Menge Pyridin wurde der Benzoylester, der, aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, bei 110° schmilzt, gewonnen.

Ber. C 74,44, H 5,95. Gef. C 74,96, H 6,04.

Verseifung: 0,2328, Subst.: Verbr. 65,09 mg KOH, ber. 64,60 mg KOH.

3. α-Oxy-β-(2-methylol-4,6-dimethylphenoxy)-äthan (III).

6,1 g m-Xylenolalkohol wurden in einer Lösung von 2 g NaOH in 11 g Wasser gelöst und auf 8° abgekühlt. Nach Zugabe von 3 g Äthylenoxyd stieg die Temperatur der klar bleibenden Lösung auf 80°. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und ausgeäthert. Das Rohprodukt kristallisierte auch nach 14tägigem Stehen im Exsikkator nicht aus. Bei der Destillation im Vakuum von 1 mm kristallisierte der bis 195° übergehende Vorlauf und die zwischen 195 bis 200° erhaltene Hauptfraktion nach kurzem Stehen aus. Beide Fraktionen wurden gesondert aus Xylol-Petroläther mehrmals umkristallisiert, wobei

der bei 76° schmelzende Glykoläther erhalten wurde. In der Mutterlauge verbleibt ein geringer Anteil einer zähflüssigen, nicht kristallisierbaren Substanz, die wahrscheinlich den bei der Destillation durch Wasserabspaltung entstandenen Zweikernäther von III darstellt. Das bei 57° schmelzende Produkt IIIb wurde bei der Reinigung des nicht destillierten Rohproduktes durch Kristallisation aus Benzin erhalten. Der Schmelzpunkt lag nach dem ersten Umkristallisieren bei 71° und sank nach mehrfacher Kristallisation bis auf 57°. Beide Substanzen kristallisieren in Nadeln, die in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Kohlenwasserstoffen leicht löslich sind.

IIIa Ber. C 67,38, H 8,16. Gef. C 67,20, H 8,00.

IIIb Ber. C 67,38, H 8,18. Gef. C 68,43, H 8,34.

Die Dibenzoesäureester von IIIa und IIIb wurden erhalten durch Behandeln der Substanzen mit der entsprechenden Menge Benzoylchlorid in der fünffachen Menge Pyridin. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther wurden in beiden Fällen weiße Nadeln erhalten, die bei 101,5° schmelzen.

Verseifung:

IIIa 0,3207 g Subst.: Verbr. 88,40 mg KOH, ber. 88,99 mg KOH.

IIIb 0,2878 g Subst.: Verbr. 79,86 mg KOH, ber. 80,73 mg KOH.

4. Härtung von II (Diphenylmethanderivat des p-Xylenolalkoholglykoläthers (VII).

2 g IX wurden 2 Stunden auf 190 bis 200° im Schwefelsäurebad erhitzt, wobei ein Gewichtsverlust von 0,2090 g auftrat. Die berechnete Menge an abgespaltenem Wasser und Formaldehyd hätte 0,2450 g betragen sollen. Durch wiederholtes Umfällen mit Benzin aus Benzol und durch Verreiben mit Petroläther wurde die Substanz analysenrein erhalten. Amorphes Pulver, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Kohlenwasserstoffen. Schmp. 134°.

Ber. C 73,40, H 8,14. Gef. C 73,65, H 8,78.

Zusammenfassung.

1. Die Bildung von Äthern aus Resolen und Äthylenoxyd wurde durch die Darstellung von Glykoläthern der Phenole und der Phenolalkohole in wäßrig-alkalischer Lösung gezeigt.

2. Die Glykoläther der Phenolalkohole sind härtbar.

3. Phenylglykoläther liefern mit Formaldehyd keine Methylolverbindung.

Über binäre flüssige Mischungen II.

Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit Cyclohexan und Methylcyclohexan.

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

W. Trautvetter[1] stellte als Ergebnis seiner Untersuchungen fest, daß der „*Chlorexpunkt*", der im Vergleich zum technisch allgemein verwendeten „*Anilinpunkt*" wesentlich tiefer liegt, wegen seiner oft günstigeren Lage durchaus Beachtung verdient. Wir haben mit Chlorex als Mischungspartner daher zwei Systeme untersuchen können, die in ihrer flüssigen Phase Mischungslücken besitzen; wenn sie auch bei der von uns verwendeten Versuchstemperatur noch unbeschränkt löslich sind, nähern sie sich jedoch schon sehr stark der Entmischungsgrenze (KLT).

Meßmethodik. Die Messungen der Mischungswärmen, spezifischen Wärmen, Dichten und die Aufnahme der Abkühlungskurven wurden ebenso durchgeführt, wie dies bereits in der vorigen Mitteilung beschrieben worden ist.[2]

Reinigung und physikalische Konstanten der Reinstoffe.

Chlorex: Reinigung und physikalische Konstanten wie bereits beschrieben.[2]

Cyclohexan: Das Produkt „*Merck puriss.*" wurde über Na getrocknet und anschließend destilliert (Sdp. 80,6°). Hierauf wurde diese Hauptfraktion nach einer von *H. Klapproth*[3] beschriebenen Methode gereinigt. Da die Hauptfraktion einen Schmp. + 5,7° aufwies (gegenüber + 6,4° als bestem Literaturwert), wurde mittels Eiskühlung eine grobe fraktionierte Kristallisation vorgenommen, und zwar so, daß unter kräftigem Rühren vier Fünftel der Substanzmenge zum Erstarren gebracht, der Rest abgegossen wurde. Bezüglich der nach neuerlicher Trocknung über

[1] Diss. Wien 1941.

[2] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 162 (1948).

[3] Nova acta Leop. **9**, 253 (1940).

Na und fraktionierter Destillation erhaltenen physikalischen Konstanten vgl. Tab. 1.

Methylcyclohexan: Das Produkt der „*Deutschen Hydrierwerke*" wurde über Na getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert. Physikalische Konstanten vgl. Tab. 1.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten von Cyclohexan und Methylcyclohexan.

	Cyclohexan	Methylcyclohexan
Mol.-Gew.	84,15	98,18
Sdp.	80,0°	100,3°
Schmp.	+6,2°	—126,0°
c_p^{20}	0,436 cal/g	0,443 cal/g
d_{20}^{20}	0,7781	0,7688
n_D^{20}	1,42647	1,42337
ε^{20}	2,00 (λ = 300 m)	2,00 (λ = 300 m)
γ^{20}	25,10 Dyn/cm	23,82 Dyn/cm
η^{20}	0,974 C. P.	0,724 C. P.

Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungswärmen.

Die in Abb. 1 eingezeichneten Kurven sind durch die Meßwerte gelegt, während Tab. 2 Werte enthält, die aus diesen Kurven für runde x-Werte entnommen wurden.

Tabelle 2. Die Mischungswärmen der Systeme Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylcyclohexan.

Chlorex mit	x_{Chlorex}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Cyclohexan ...	+248	+399	+492	+532	+523	+482	+410	+318	+180
Methylcyclohexan	+235	+385	+477	+507	+506	+480	+421	+327	+190

Aus Abb. 1 ersieht man, daß

a) bei beiden Systemen sehr große endotherme Mischungswärmen auftreten,

b) das System Chlorex-Cyclohexan einen etwas größeren positiven Wärmebedarf zeigt als das System Chlorex-Methylcyclohexan und

c) das Cyclohexansystem unsymmetrischer als das Methylcyclohexansystem ist und auch die Kurvenform im Bereich der $\Delta H_{\max}$-Werte verschieden sind (Methylcyclohexansystem ist abgeplattet).

ad a) Da diese endothermen ΔH-Werte zu den höchsten gehören die in der Literatur bekannt sind, weist dies wohl eindeutig darauf hin

daß bei einer nur wenig tieferen Temperatur bereits eine Mischungslücke auftreten muß.

ad b) Dieses — dem Paar Benzol-Toluol widersprechende — Verhalten findet seine Begründung in der Tatsache, daß das Cyclohexanmolekül in flüssiger Phase in einer besonders reichen Formenmannigfaltigkeit vorliegt, die es in Mischungen mit Chlorex noch sperriger macht, als es seinem allgemeinen Verhalten als Naphthen entsprechen würde.

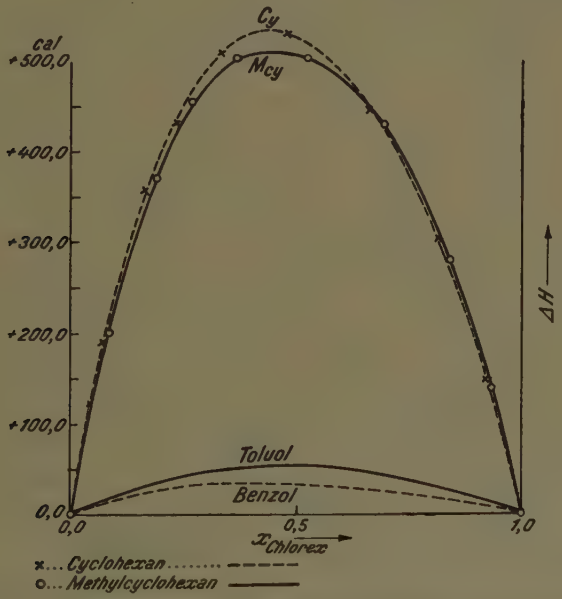


Abb. 1. Die Mischungswärmen ΔH der Systeme Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylcyclohexan (T = 19—20° C).

Zu demselben Ergebnis kam bereits *K. Merkel*,[4] der feststellte, daß das System Anilin-Cyclohexan im Bereich seiner gegenseitigen Löslichkeit ebenfalls stärker endotherm ist als das System Anilin-Methylcyclohexan im selben Konzentrationsgebiet.

ad c) Die größere Unsymmetrie der ΔH-Kurve beim System Chlorex-Cyclohexan entspricht dem Ergebnis, das wir bereits beim System Chlorex-Benzol gefunden haben (s. Abb. 1). Es scheint dies eine Eigenart des Sechserringes zu sein. Die deutlich erkennbaren Unterschiede in der Kurvenform im Bereich der ΔH_{max}-Werte deuten darauf hin, daß wahrscheinlich das Gebiet einer bei tieferer Temperatur auftretenden Mischungslücke verschieden sein wird, denn in jenem Konzentrationsbereich der ΔH_{max} sind ja Zonen beschränkter Löslichkeiten zu erwarten.

[4] Vgl. *V. Taglieber*, Diss. Wien 1945.

b) Die Molwärmen.

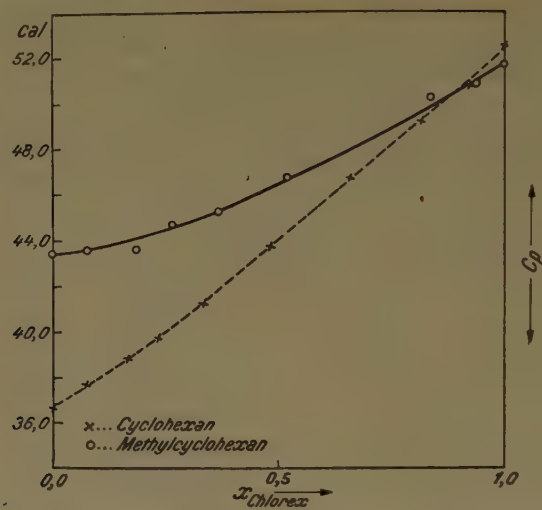


Abb. 2. Die Molwärmen C_p der Systeme Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylcyclohexan.

Tabelle 3. Die spezifischen Wärmen c_p der untersuchten Systeme (T = 19—20° C).

Chlorex mit	$x_{Chlorex}$										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Cyclohexan .	0,436	0,423	0,411	0,401	0,394	0,388	0,383	0,377	0,374	0,369	0,367
Methyl-cyclohexan	0,443	0,425	0,412	0,402	0,393	0,386	0,380	0,375	0,370	0,365	0,362

Über die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme eines unbeschränkt mischbaren Systems läßt sich keinerlei Voraussage machen. Es entscheidet darüber allein das experimentelle Ergebnis. Ist jedoch bei einem binären System bei einer entsprechend tiefen Temperatur eine Mischungslücke vorhanden, dann muß der bei einem solchen System unbedingt auftretende positive Wärmebedarf mit fallender Temperatur größer werden oder was dasselbe bedeutet, der Temperaturkoeffizient der Mischungswärme negativ sein. Da nach dem *Kirchhoff*schen Satz die Molwärmendifferenz $(C_{p\,(exp)}\text{-}C_{p\,(add)})$ den Temperaturkoeffizienten $\frac{d\Delta T}{dT}$ wiedergibt, diese beiden Größen aber in unserem Diagramm vorliegen, läßt sich sofort ersehen, daß tatsächlich beide Systeme einen negativen Koeffizienten haben, und zwar ist dieser beim System Chlorex-Cyclohexan kleiner ($\Delta C_{p(\max)} \simeq -1{,}7\%$) als beim System Chlorex-Methylcyclohexan ($\Delta C_{p(\max)} \simeq -2{,}6\%$). Es ließe sich sogar aus diesem Ergebnis

schließen, daß wegen des bedeutend größeren Wertes beim Methylcyclohexansystem (die Mischungswärmen der beiden Systeme bei derselben Versuchstemperatur unterscheiden sich nicht wesentlich) die KLT des genannten Systems höher liegen sollte als beim System Chlorex-Cyclohexan. Dies wird durch das experimentelle Ergebnis (s. Kap. V) tatsächlich bestätigt.

c) Die Molvolumina und die bei diesen Systemen auftretenden Volumeffekte.[5]

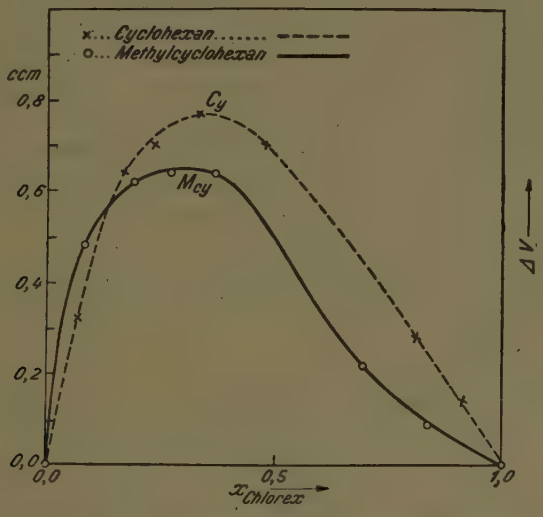


Abb. 3. Die Volumeffekte ΔV der Systeme Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylcyclohexan.

Tabelle 4. Die Dichten d_{20}^{20} der untersuchten Systeme.

Chlorex mit	x_{Chlorex}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Cyclohexan.	0,778	0,823	0,869	0,912	0,958	1,001	1,045	1,091	1,131	1,179	1,219
Methyl-cyclohexan	0,769	0,810	0,857	0,895	0,931	0,981	1,028	1,075	1,125	1,170	1,219

Das Molvolumen des Cyclohexans ist um 22,5% größer als das des Benzols.[2] Dieser große Raumbedarf erklärt sich wohl sicher mit der schon oben berührten großen Formenmannigfaltigkeit des Cyclohexanmoleküls („*Wannenform*", „*Sesselform*" und alle möglichen Zwischenlagen) gegenüber der ebenen Ringanordnung beim Benzolmolekül.

Abb. 3 zeigt, daß bei beiden Systemen Dilatationen auftreten, wie dies ja auf Grund der großen endothermen Mischungswärmen zu erwarten

[5] Die Messungen der Dichten wurden von *R. Reiberger* durchgeführt und finden sich genauere Einzelheiten in dessen Dissertation Wien (1947).

war. Während aber die Form der ΔV-Kurve des Systems Chlorex-Cyclohexan normal ist, ist die des Methylcyclohexansystems ganz außergewöhnlich. Beide Kurven sind stark unsymmetrisch. Bemerkenswert ist, daß die Dilatation des Methylcyclohexansystems ihrem Absolutwert nach kleiner ($\Delta V_{max} = +0{,}52\%$) als beim Cyclohexansystem ($\Delta V_{max} = +0{,}69\%$) ist, obwohl das erstgenannte System der Entmischung näher liegt. Dieses Verhalten und die ungewöhnliche Kurvenform würden darauf schließen lassen, daß die Moleküle zwei ineinander schlecht löslicher Komponenten, je näher man mit der Versuchstemperatur an die KLT herankommt, sich bereits so gegeneinander lagern, daß der Zustand des Nebeneinanderseins, wie dieser ja im Falle der Entmischung auftritt, bereits vorgebildet wird.

Zur Bekräftigung dieser Ansicht haben wir die Dichte des Systems Chlorex-n-Heptan bei $x_{Chlorex} = 0{,}555$ gemessen und fanden eine Dilatation von $\Delta V_{max} = +0{,}24\%$. Dieses System hat bei unserer Versuchstemperatur von 20° eine endotherme Mischungswärme von zirka + 590 cal/Mol Mischung[6] und seine KLT liegt bei + 15,5° C.[1]

Die Dichten des Systems Chlorex-Cyclohexan wurden auch von *Earp* und *Glasstone*[7] gemessen; ihre Ergebnisse stimmen mit den unsrigen vollkommen überein.

d) Die Zustandsdiagramme.

1. *Die Abkühlungskurve des Methylcyclohexans.*

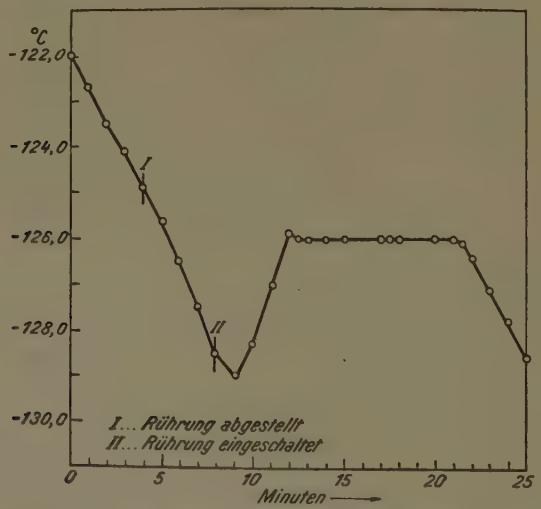


Abb. 4. Die Abkühlungskurve des Methylcyclohexans.

Eine einwandfreie und reproduzierbare Abkühlungskurve ist wegen der tiefen Lage des Erstarrungspunktes nur dann zu erzielen, wenn man

[6] *E. Schramke*, Dipl. Arb. Wien (1941).
[7] J. chem. Soc. London **1935**, 1713.

zirka 1° oberhalb des zu erwartenden Punktes (s. Abb. 4, Punkt I) die Rührung abstellt, dann einige Zeit zuwartet und schlagartig mit einer kräftigen Rührung wieder einsetzt (Punkt II). Die Form unserer Abkühlungskurve zeigt eindeutig, daß das von uns verwendete Methylcyclohexan als rein anzusprechen ist.

2. *Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-Cyclohexan.*

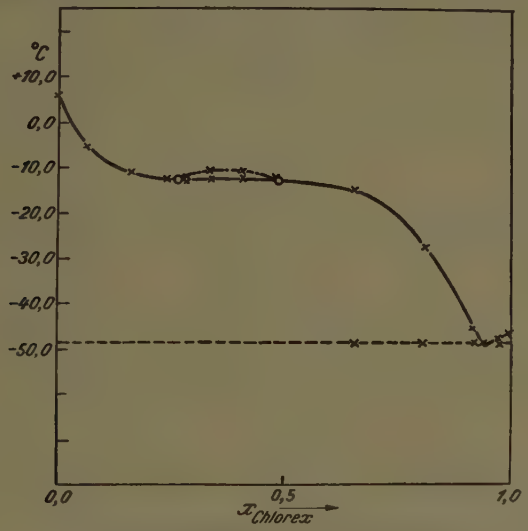


Abb. 5. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Cyclohexan.

Tabelle 5. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Cyclohexan.

$x_{Chlorex}$	Erstarrungspunkte ° C	Eutektikum ° C	Entmischungspunkte ° C
Cyclohexan	+ 6,2°		
0,070	— 5,6°		
0,164	— 11,2°		
0,235	— 12,7°		
0,284	— 12,6°		— 12,2°
0,332	— 12,8°		— 11,1°
0,406	— 12,8°		— 11,0°
0,480	— 13,1°		— 12,6°
0,657	— 15,0°	— 48,6°	
0,813	— 27,4°	— 48,7°	
0,919	— 45,7°	— 48,6°	
0,946	— 48,7°		
0,973	— 48,1°	— 48,7°	
Chlorex	— 46,7°		

Mit diesem Zustandsdiagramm hat sich bereits *W. Trautvetter*[1] beschäftigt, es sind jedoch dessen Ergebnisse mit den unseren nicht ver-

gleichbar, da das von *Trautvetter* verwendete Cyclohexan mit einem Schmp. + 5,0° nicht genügend rein war. *Trautvetter* findet zwar dieselbe Form des Zustandsdiagrammes wie wir, dagegen findet er den waagrechten Teil des linken Kurvenastes bei — 10,0°, wir bei — 12,5°, unmittelbar *darunter* findet *Trautvetter* bei — 10,5° und $x_{\text{Chlorex}} = 0{,}35$ bis 0,50 Entmischung. Eine Begründung für dieses Verhalten wird nicht gegeben. Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, finden wir *oberhalb* des waagrechten linken Kurvenstückes des Zustandsdiagrammes bei $x_{\text{Chlorex}} = 0{,}28$ bis 0,50 eine Zone beschränkter Mischbarkeit, die ihr Maximum bei — 10,3° und bei $x_{\text{Chlorex}} = 0{,}37$ hat. Diese KLT stimmt mit dem Punkt für $\Delta H_{\max}$ gut überein. Das Eutektikum liegt bei — 48,6°, der eutektische Punkt bei $x_{\text{Chlorex}} = 0{,}94$.

Eine Berechnung der molaren Gefrierpunktserniedrigungen und molaren Schmelzwärmen im Bereich der Grenzkonzentrationen der beiden Kurvenäste ergibt:

	T_F	E_0''	L_F
Chlorex	226,5°	7,2°	2025 cal
Cyclohexan	279,4°	19,8°	660 cal

Der beste Literaturwert der molaren Schmelzwärme von Cyclohexan beträgt 620 cal.

3. *Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-Methylcyclohexan.*

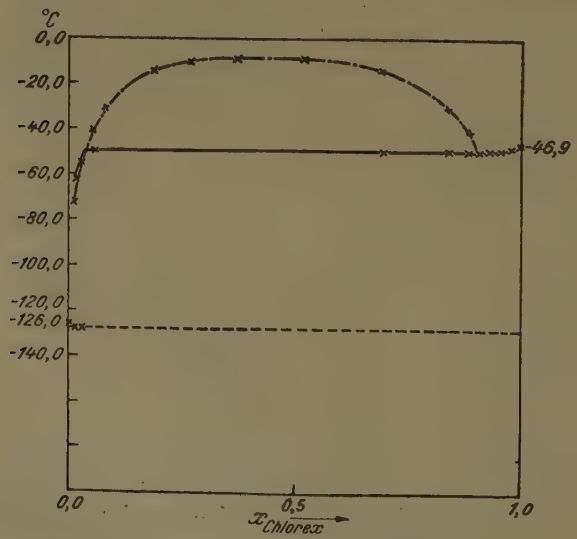


Abb. 6. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Methylcyclohexan.

Tabelle 6. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Methylcyclohexan.

x_{Chlorex}	Erstarrungspunkte °C	Eutektikum °C	Entmischungspunkte °C
Methylcyclohexan	— 126,0°		
0,014	— 63,0° *	— 128,0°	— 71,1°
0,027	— 54,6° *	— 128,0°	— 56,2°
0,054	— 50,0°		— 40,1°
0,081			— 31,4°
0,188			— 14,2°
0,267			— 10,2°
0,370			— 9,0°
0,521			— 9,0°
0,693	— 49,8°		— 14,0°
0,837	— 50,0°		— 30,6°
0,884	— 50,0°		— 41,1°
0,908	— 50,0° *		
0,930	— 48,9° *		
0,954	— 49,0° *		
0,977	— 48,1° *		
Chlorex	— 46,9° *		

Die Mischungen mit * wurden geimpft.

W. Trautvetter[1] findet den Bereich beschränkter Mischbarkeit zwischen $x_{\text{Chlorex}} = 0{,}066$ und 0,912 mit einer KLT bei — 9,2°. Auch wir finden, wie aus Abb. 6 zu ersehen, denselben Bereich einer Mischungslücke mit einer KLT von — 9,0°. Darüber hinaus haben wir noch den Kurvenast an der Chlorexseite festgelegt und auch an der Methylcyclohexanseite das Zustandsdiagramm erweitert. Da der eutektische Punkt nahe beim reinen Methylcyclohexan liegt, konnten wir diesen mit unseren Hilfsmitteln nicht erreichen, jedoch die eutektische Temperatur mit — 128,0° feststellen.

Während beim Impfen bei $x_{\text{Chlorex}} = 0{,}027$ und 0,014 Kristallisation eintrat, ergaben sich ohne Impfen bei denselben Konzentrationspunkten Entmischungspunkte (s. Abb. 6).

Die Mischungslücke dieses Systems ist in ihrem oberen Bereich stark abgeplattet; auch bei diesem System liegt die KLT, festgelegt mit Hilfe des *Rothmund*schen Gesetzes der geraden Mittellinie, in jenem Konzentrationsgebiet, in dem bei der Mischungswärmekurve das $\Delta H_{\max}$ auftritt.

Eine Berechnung der molaren Gefrierpunktserniedrigung und molaren Schmelzwärme für Chlorex ergibt:

	T_F	E_0''	L_F
Chlorex	226,5°	7,3°	1995 cal

Zusammenfassung.

Die beiden untersuchten Systeme haben einen sehr großen positiven Wärmebedarf, wobei der des Cyclohexansystems der größere ist. Die ΔH-Kurven sind deutlich unsymmetrisch. Die Mischungswärmen beider Systeme haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, der beim Methylcyclohexansystem größer ist. Beide Systeme zeigen Dilatation. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-Cyclohexan hat eine kleine, das des Methylcyclohexansystems eine fast über den ganzen Konzentrationsbereich reichende Mischungslücke. Es werden die molaren Gefrierpunktserniedrigungen und molaren Schmelzwärmen berechnet.

Über binäre flüssige Mischungen III.

Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit kernmethylierten Benzolen.

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Nachdem in der 1. Mitteilung[1] das Mischungsverhalten in der Systemreihe Chlorex—n-Alkylbenzole, also mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei denen eine Verlängerung der *normalen Seitenkette* vorliegt, untersucht worden ist, war es naheliegend, auch eine Systemreihe *kernsubstituierter* aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chlorex zu prüfen, so daß man den Einfluß einer Kernsubstitution und einer Substitution der Seitenketten vergleichen kann.

Meßmethodik. Die Messung der Mischungswärmen, spezifischen Wärmen, Dichten und die Aufnahme der Abkühlungskurven wurde — wie bereits beschrieben[1] — durchgeführt.

Darstellung, Reinigung und physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe.

Chlorex: Es wurde dasselbe Produkt mit denselben physikalischen Konstanten wie in der 1. Mitteilung[1] verwendet.

Dimethylbenzole: Es standen uns ein ortho-Xylol „*Schering-Kahlbaum purissimum*", zwei meta-Xylol-Präparate „*Merck p. A.*" und „*Schering-Kahlbaum puriss.*", sowie ein para-Xylol „*Merck p. A.*" zur Verfügung. Die weitere Reinigung dieser Produkte erfolgte durch Trocknung über Na, fraktionierte Destillation nnd Verwendung der konstantsiedenden Hauptfraktion (s. Tab. 1).

Wenn man bei einem Vergleich mit den Literaturwerten die Erstarrungspunkte nicht berücksichtigt, so findet man sehr gute Übereinstimmung. Um aber die Reinheit einer Substanz, die Zweckmäßigkeit

[1] *H. Tschamler*, Mh. Chem. 79, 162 (1948).

Tabelle 1. Physikalische Konstanten der Dimethylbenzole.

	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol
Mol.-Gew.	106,16	106,16	106,16
Sdp.	+144,0°	+139,1°	+138,1°
Schmp.	— 29,2°	— 56,0°	+ 13,2°
c_p^{20}	0,410 cal/g	0,405	0,400
d_{20}^{20}	0,8773	0,8648	0,8608
n_D^{20}	1,50376	1,49751	1,49575
ε^{20} (λ = 300 m)	2,55	2,39	2,24
γ^{20}	29,70 Dyn/cm	28,47	28,35
η^{20}	0,791 C. P.	0,632	0,643

einer Darstellungsart oder den Erfolg einer Reinigungsmethode zu übersehen, ist die Bestimmung der Erstarrungspunkte unumgänglich notwendig. Dies zeigt dieses Beispiel besonders deutlich. Während nämlich das p-Xylol auch in Hinsicht auf die Lage des Erstarrungspunktes als rein anzusprechen ist, weichen die Erstarrungspunkte der beiden anderen Xylole nicht unbeträchtlich von den Literaturwerten ab. Wir halten es für zweckmäßig, an dieser Stelle eine kurze Zusammenstellung dieser Literaturwerte zu geben.

Tabelle 2. Erstarrungspunkte von meta-Xylol.

Autor	Schmp. (° C)	L_F
Timmermanns[2]	— 53,6°	
Menschutkin[3]	— 57,0°	
Timmermanns[4]	— 49,3°	
Timmermanns[5]	— 47,4°	
Huffmann, Parks u. *Daniels*[6]	— 53,5°	2733 cal
White u. Rose[7]	— 47,89°	
Rossini[8]	— 45,5°	
Swallow u. Gibson[9]	— 47,9°	
Rossini[10]	— 47,9°	2760 cal
Handbook of Chemistry and Physics (New York, 1944)	— 53,6°/— 47,4°	

[2] Chem. Zbl. **1911**, II, 1015.
[3] Chem. Zbl. **1912**, I, 409.
[4] Chem. Zbl. **1921**, III, 287.
[5] J. Chim. physique **27**, 402 (1930).
[6] J. Amer. chem. Soc. **52**, 1547 (1930).
[7] L. B. III/1, 345.
[8] L. B. III/1, 345.
[9] J. chem. Soc. London **1940**, 440.
[10] Chem. Zbl. **1934**, I, 1016.

Aus dieser Zusammenstellung läßt sich entnehmen, daß zwei Gruppen von Werten auftreten. Leider sind uns die Originalarbeiten von *Timmermanns* nicht zugänglich, so daß es uns nicht möglich war, die Ursache der Änderung seiner Werte um 6° im Laufe der Zeit zu erkennen. Es ist aber auch bemerkenswert, daß *Rossini* zuerst — 45,5° und später — 47,9° fand. Auch in diesem Fall lassen sich die Gründe für dieses Verhalten nicht erkennen. Weiters ist bemerkenswert, daß *Huffmann* und *Rossini* trotz der verschiedenen Lage des Erstarrungspunktes dieselbe Schmelzwärme finden.

Treffen die folgenden Voraussetzungen zu, so kann man den prozentuellen Anteil an Isomerenbeimengungen, denn um solche wird es sich wohl handeln, aus der Differenz des selbstgemessenen Erstarrungspunktes und des „*Standardwertes*" mit Hilfe des E_0''-Wertes berechnen:

1. keine Verunreinigungen durch andere Substanzen,
2. keine Mischkristallbildungen zwischen den einzelnen Isomeren und
3. die Beimengungen der anderen Isomeren sind nicht allzu groß.

Punkt 1 und 3 sind wohl durch das Ergebnis der selbstgemessenen physikalischen Konstanten und deren gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten als gegeben anzusehen. Punkt 2 ist nach dem Befund von *Nakatsuchi*[11] und *Kishner* u. *Wendelstein*[12] ebenfalls erfüllt, da Mischungen von m-Xylol mit p-Xylol ein Eutektikum bilden.

Das von uns verwendete m-Xylol würde unter diesen Voraussetzungen im Vergleich zu dem Wert von *Huffmann* 8,3%, im Vergleich zu *Rossini* 34,7% Isomerenbeimengung enthalten. Während das erste Ergebnis nicht unwahrscheinlich ist, da eine Anzahl der physikalischen Konstanten des m-Xylols zwischen denen des o-Xylols und p-Xylols liegen (die angewandte Reinigungsmethode der Firma ist uns natürlich nicht bekannt), ist das zweite Ergebnis mit den anderen Resultaten nicht in Einklang zu bringen. Es muß der wesentlich höhere Erstarrungspunkt, wie er von *Rossini* gefunden wurde, eine andere Ursache haben (Polymorphie?).

Ganz ähnlich, wenn auch nicht so kraß, liegt der Fall beim ortho-Xylol.

Tabelle 3. Erstarrungspunkte von ortho-Xylol.

Autor	Schmp. (° C)	L_F
Huffmann, Parks u. Daniels[6]	— 25,3°	3113 cal
Rossini[13]	— 25,3°	3330 cal
Handbook of Chemistry and Physics (New York, 1944)	— 29,0°/— 27,1°	

[11] Chem. Zbl. 1926, II, 546.
[12] Chem. Zbl. 1926, I, 2681.
[13] Chem. Zbl. 1934, I, 1016.

Eine Berechnung der prozentuellen Isomerenbeimengung, sowie diese beim m-Xylol ausgeführt wurde, ergibt unter Zugrundelegung des *Huffmann*-Wertes 10,8%. Dieses Ergebnis wäre ebenfalls wahrscheinlich, steht aber mit den anderen Werten der physikalischen Konstanten in einem gewissen Widerspruch. Es wäre aber auch in diesem Fall denkbar, daß der um fast 4° höhere Erstarrungspunkt eine andere Ursache haben könnte.

Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol):

Da es uns nicht gelang, aus käuflichem „*Teer-Pseudocumol*" durch fraktionierte Destillation ein einwandfrei konstantsiedendes Produkt zu erhalten, wurde Pseudocumol nach einem von *Tschunkur* und *Eichler*[14] ausgearbeitetem Verfahren hergestellt. Aus technischen Xylol wird mittels Paraformaldehyd und Salzsäure, unter Zusatz von Schwefelsäure zur Wasserabspaltung, ein Gemisch der drei isomeren Dimethylbenzylchloride hergestellt. Bei der Reduktion dieses Gemisches mit Zinkstaub und Natronlauge erhält man nur Pseudocumol. Das Rohprodukt wurde über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, zuerst fraktioniert destilliert und die Hauptfraktion (Sdp. 170,0°) noch einer Vakuumdestillation unterworfen. Seine physikalischen Konstanten sind:

Tabelle 4. Physikalische Konstanten des Pseudocumols.

Mol.-Gew.	120,18
Sdp.	+ 53,0°/12 mm
Schmp.	— 52,0°
c_p^{21}	0,415 cal/g
d_{20}^{20}	0,8790
n_D^{20}	1,50533
ε^{20}	2,41 (λ = 300 m)
γ^{20}	29,93 Dyn/cm
η^{20}	0,878 C. P.

Tabelle 5. Die Erstarrungspunkte von Pseudocumol.

Autor	Schmp. (° C)
Menschutkin[3]	— 57,4°
Jäger[15]	— 60,5°
Timmermanns[16]	— 61,0°
Smith u. Lund[17]	— 45,00°
Rossini[18]	— 44,1°

Auch hier gilt dasselbe wie beim m-Xylol oder o-Xylol: sehr gutes Übereinstimmen dieser Werte mit denen der Literatur mit Ausnahme des Erstarrungspunktes; diese zeigen allerdings besonders hohe Differenzen (s. nebenstehende Tab. 5).

[14] Chem. Zbl. **1931**, I, 360.
[15] Z. anorg. Chem. **101**, 111 (1917).
[16] Chem. Zbl. **1921**, III, 287.
[17] J. Amer. chem. Soc. **52**, 4144 (1930).
[18] L. B. III/1, 347 (1933).

Da der von uns gefundene Wert ungefähr in der Mitte dieser beiden Wertgruppen liegt, läßt sich kein Urteil darüber abgeben. Nimmt man die Werte von *Rossini* und *Smith* u. *Lund* als die richtigen an, so müßte man feststellen, daß bei der von uns durchgeführten Darstellungsart neben Pseudocumol auch noch andere Isomere hergestellt wurden.

Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungswärmen.

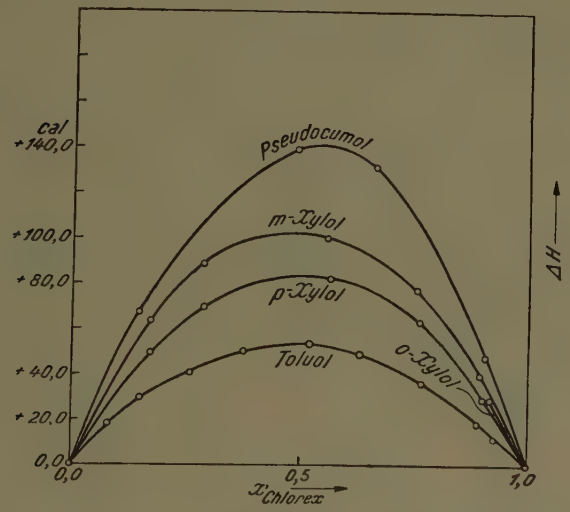


Abb. 1. Die Mischungswärmen ΔH von Chlorex mit kernmethylierten Benzolen. (T = 19—22° C.)

Tabelle 6. Die Mischungswärmen von Chlorex mit kernmethylierten Benzolen.

Chlorex mit	$x_{Chlorex}$									Versuchstemperatur °C
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
Toluol	21,5	35,8	45,5	52,0	54,0	51,0	43,9	32,7	17,3	22°
p-Xylol	33,0	56,5	71,8	80,0	83,3	80,5	71,7	56,5	31,0	19°
m-Xylol	40,0	72,5	91,7	99,3	101,7	97,5	86,0	67,0	39,0	21°
Pseudocumol.	51,0	86,2	111	129	140	139	123	93,5	51,0	22°

Abb. 1 zeigt die experimentellen, Tab. 6 enthält die extrapolierten (endothermen) Werte der Mischungswärmen pro Mol Mischung.

Eine Erhöhung der Kernmethylierung des Benzols bedingt eine Vergrößerung der endothermen Mischungswärme, also eine Abnahme der gegenseitigen Löslichkeit, wobei die Mischungswärmekurven fast symmetrisch sind. Die Steigerung des positiven Wärmebedarfes von System

zu System entspricht ungefähr derselben, die wir bereits bei den Systemen mit den n-Alkylbenzolen[1] gefunden hatten.

Die Systeme Chlorex-Dimethylbenzole: Aus Abb. 1 ersieht man, daß das System mit m-Xylol den größten, das mit p-Xylol den kleinsten Wärmebedarf hat. Leider war es aus Mangel an reinem o-Xylol nicht möglich, mehr als einen Punkt zu messen, der aber seinem Wert nach zwischen den beiden anderen Kurven zu liegen kommt. Ein Vergleich mit dem entsprechenden n-Alkylbenzolsystem (Äthylbenzol)[1] ergibt, daß wahrscheinlich o-Xylol und Äthylbenzol etwa die gleiche Mischungswärme mit Chlorex zeigen, während das p-Xylol etwas exothermer, das m-Xylol sich etwas endothermer mischt.

Das System Chlorex-Pseudocumol: Dieses dreifach methylierte Benzol entspricht in Mischungen mit Chlorex innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen jenem System, das in seiner normalen Seitenkette drei Kohlenstoffatome hat (n-Propylbenzol).

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß energetisch kein wesentlicher Unterschied darin besteht, ob das Toluol in seiner Seitenkette um je eine CH_2-Gruppe verlängert oder aber in seinem Kern je eine weitere CH_3-Gruppe substituiert wird.

b) Die Molwärmen.

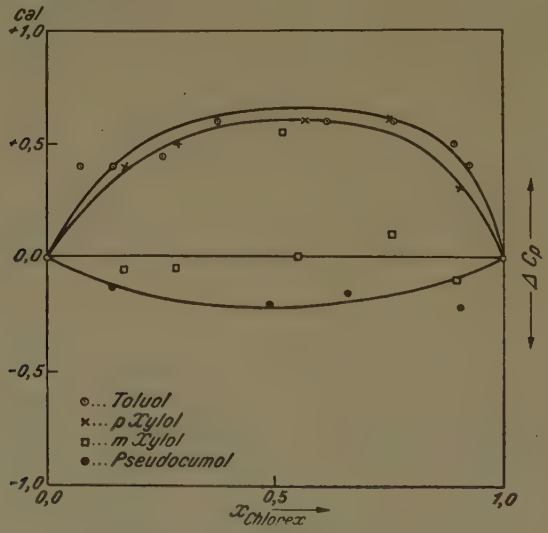


Abb. 2. Die ΔC_p-Werte der untersuchten Systeme.

Das System Chlorex-Toluol: Die Mischungswärme dieses Systems hat einen positiven Temperaturkoeffizienten ($\Delta C_{p\,(\max)} \simeq +1{,}4\%$).

Die Systeme Chlorex-Dimenthylbenzole: Innerhalb der zu erreichenden Meßgenauigkeit ist C_p für das m-Xylolsystem additiv (d. h. also

ΔH temperaturunabhängig), das p-Xylolsystem in seinem $\Delta C_{p\,(\max)} \simeq$ $\simeq +1{,}3\%$ positiv. Annähernd derselbe Wert des positiven Temperaturkoeffizienten wurde beim Äthylbenzolsystem gefunden.

Tabelle 7. Die spezifischen Wärmen c_p der einzelnen Systeme.

Chlorex mit	x_{Chlorex}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
o-Xylol	0,410									0,369	0,367
m-Xylol ...	0,405	0,399	0,393	0,388	0,384	0,379	0,375	0,370	0,366	0,363	0,360
p-Xylol ...	0,400	0,396	0,393	0,389	0,386	0,382	0,378	0,374	0,370	0,365	0,361
Pseudocumol	0,415	0,409	0,403	0,398	0,392	0,387	0,382	0,377	0,372	0,368	0,365

Das System Chlorex-Pseudocumol: Aus dem $\Delta C_{p\,(\max)} \simeq -0{,}4\%$ ergibt sich, daß die Mischungswärme dieses Systems einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, also vergrößert sich mit fallender Temperatur deren endothermer Wert.

Dieser Übergang von zuerst positivem Wert des Temperaturkoeffizienten zu einem negativen deutet im Zusammenhang mit der von System zu System zunehmenden endothermen Mischungswärme darauf hin, daß diese untersuchte Systemreihe steigende „*Entmischungstendenz*" hat, so wie dies allgemein auch bei der Systemreihe Chlorex-n-Alkylbenzole gefunden worden war.

c) Die Molvolumina und die bei diesen Systemen auftretenden Volumeffekte.[19]

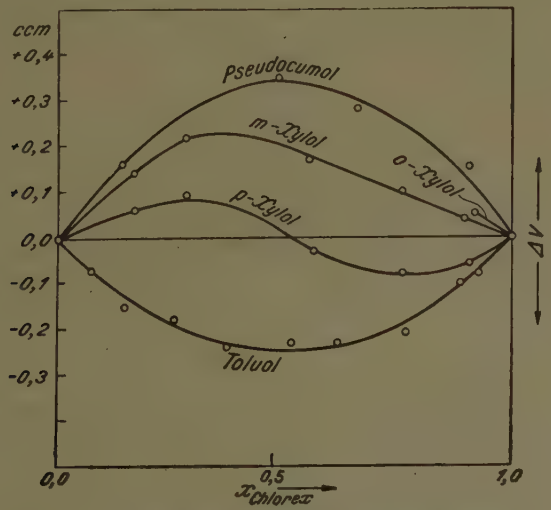


Abb. 3. Die Volumeffekte ΔV der untersuchten Systeme.

[19] Die Messungen wurden von *R. Reiberger* durchgeführt.

Tabelle 8. Die Dichten d_{20}^{20} der einzelnen Mischungssysteme.

Chlorex mit	x_{Chlorex}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
o-Xylol	0,877									1,185	1,219
m-Xylol ...	0,865	0,897	0,933	0,966	1,000	1,031	1,071	1,110	1,145	1,183	1,219
p-Xylol ...	0,860	0,893	0,929	0,965	1,001	1,038	1,074	1,110	1,144	1,180	1,219
Pseudocumol	0,879	0,908	0,938	0,970	1,001	1,034	1,067	1,104	1,140	1,179	1,218

Betrachtet man aus Tab. 8 die Molvolumina der reinen Kohlenwasserstoffe, so stellt man fest, daß 1. keine regelmäßige Zunahme pro CH_3-Gruppe auftritt, denn der Wert jedes Xylols liegt höher als aus Toluol und dem entsprechenden Trimethylbenzol zu erwarten ist, und daß 2. die Molvolumina der Xylole von o-Xylol über m-Xylol zu p-Xylol zunehmen. Das heißt also, daß das Molvolumen mit der gegenseitigen Entfernung der beiden Methylgruppen zunimmt, wobei dieses Anwachsen zwischen o-Xylol und m-Xylol größer ist als zwischen m-Xylol und p-Xylol.

Nach den Ergebnissen, die wir bei den n-Alkylbenzolen gefunden haben, beanspruchen m-Xylol und Äthylbenzol annähernd den gleichen molaren Raum, während das Molvolumen des Pseudocumols kleiner ist als das des n-Propylbenzols. Es zeigt sich also verständlicherweise, daß kernmethylierte Benzole mit CH_3-Gruppen in ortho-Stellung eine dichtere Packung aufweisen als die entsprechenden isomeren n-Alkylbenzole.

Das System Chlorex-Toluol: Hier sei nur kurz das Ergebnis wiedergegeben, da dieses System an anderer Stelle bereits ausführlich besprochen wurde[1]: Kontraktion ($\Delta V_{\max} = -0{,}20\%$) über den gesamten Konzentrationsbereich.

Das System Chlorex-p-Xylol: Bei diesem System wechselt das Vorzeichen von ΔV, und zwar tritt im Bereich hoher Kw.-Konzentration Dilatation, im Bereich hoher Chlorex-Konzentration Kontraktion auf. Die Extremwerte für beide Volumeffekte sind nur sehr klein und liegen knapp über unserer Meßgenauigkeit. Dieses Ergebnis kann vielleicht so verstanden werden, daß gegenüber Toluol der Volumeffekt im ganzen gesehen sich nach oben, d. h. gegen die Richtung einer Volumaufweitung hin verschiebt, und daß auf der Chlorexseite die kleineren p-Xylolmoleküle relativ günstig zwischen den Chlorexmolekülen Platz finden. Diese Auffassung diente ja auch zur Erklärung für die Volumskontraktion beim System Chlorex-Toluol im gesamten Mischungsbereich.

Das System Chlorex-m-Xylol: Es tritt Dilatation über dem gesamten Konzentrationsbereich auf ($\Delta V_{\max} = +0{,}20\%$), allerdings etwas geringer als bei Chlorex-Äthylbenzol.

Das System Chlorex-o-Xylol: Trotzdem nur ein Meßpunkt im Chlorexreichen Gebiet vorliegt, ist daraus doch zu entnehmen, daß bei diesem

System die größte Dilatation auftritt. Dies steht im Einklang mit der am Anfang dieses Kapitels gemachten Bemerkung, daß beim o-Xylol die dichteste Packung der Moleküle unter den Dimethylbenzolen auftritt.

Das System Chlorex-Pseudocumol: Es wird Dilatation über den gesamten Mischungsbereich gefunden ($\Delta V_{max} = +0{,}28\%$), die ihrer Größe nach über der liegt, die beim System Chlorex-n-Propylbenzol ($\Delta V_{max} = +0{,}24\%$) gefunden wurde. Auch in diesem Fall bedingt offenbar die „*Spreizung*" der ortho-Stellung zweier Methylgruppen im Pseudocumol eine Aufweitung des Mischungsvolumens.

d) Das Zustandsdiagramm Chlorex-Pseudocumol.

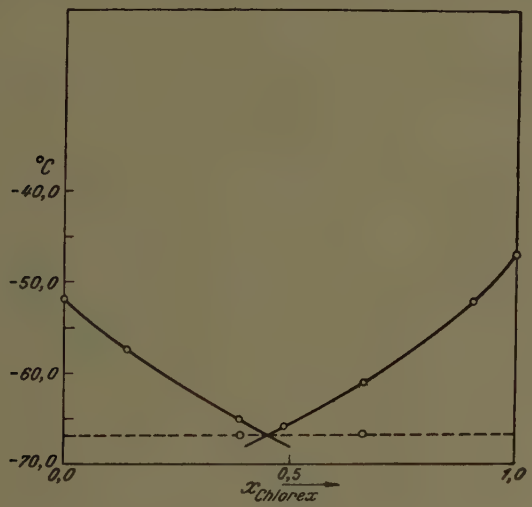


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Pseudocumol

Tabelle 9. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Pseudocumol.

$x_{Chlorex}$	Erstarrungspunkte °C	Eutektikum °C
Pseudocumol . .	— 52,0°	
0,143	— 57,4°	
0,386	— 65,0°	— 66,8°
0,488	— 65,8°	
0,660	— 61,2°	— 66,8°
0,906	— 52,0°	
Chlorex	— 46,7°	

Wie Abb. 4 zeigt, tritt bei diesem System ein Eutektikum bei —66,8° auf. Beide Kurvenäste sind leicht konkav, der eutektische Punkt liegt

bei $x_{\text{Chlorex}} = 0{,}45$. Es besteht also im gesamten flüssigen Bereich dieser beiden Komponenten unbeschränkte gegenseitige Löslichkeit.

Die molaren Gefrierpunktserniedrigungen und hieraus die molaren Schmelzwärmen der beiden reinen Komponenten lassen sich aus unseren Daten berechnen:

	T_F	E_0''	L_F
Chlorex	226,7°	7,3°	2000 cal
Pseudocumol ..	221,2°	3,9°	3010 cal

Zusammenfassung.

Bei den physikalischen Konstanten der Dimethylbenzole und des Pseudocumols fallen die zum Teil sehr großen Unterschiede unserer Erstarrungspunkte im Vergleich zu den bisher gemessenen auf. Die Mischungswärmen aller Dimethylbenzole mit Chlorex sind endotherm und nehmen von para- über ortho- zu meta-Xylol zu, diejenige des Systems Chlorex-Pseudocumol ist noch stärker endotherm. Beim System Chlorex-p-Xylol zeigt ΔV wechselndes Vorzeichen. Die beiden anderen Dimethylbenzolsysteme weisen Dilatation im gesamten Konzentrationsbereich auf. Chlorex-Pseudocumol zeigt stärkere Dilatation als die Xylolsysteme. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Pseudocumol hat ein Eutektikum. Es werden die molaren Gefrierpunktserniedrigungen und molaren Schmelzwärmen berechnet.

Über binäre flüssige Mischungen IV.

Mischungswärme und Volumeffekte beim System Chlorex-Styrol.

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Aus einer zusammenfassenden Arbeit von *V. Taglieber*[1] über Messungen aller bisher bekannten Mischungswärmen ergibt sich, daß der Einfluß einer Doppelbindung im Vergleich zur Einfachbindung in keinem einzigen Fall genauer untersucht wurde. Diesem Zweck dienen die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse. Da wir bereits das System Chlorex-Äthylbenzol innerhalb einer anderen Systemreihe näher untersucht haben[2], war es naheliegend, mit diesem das System Chlorex-Styrol zu vergleichen.

Meßmethodik. Die Messungen der Mischungswärmen, spezifischen Wärmen und Dichten wurden, wie in Note 2 angegeben, ausgeführt.

Reinigung und physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe.

Chlorex. Es wurde dasselbe Produkt verwendet, dessen physikalische Konstanten bereits an anderer Stelle[2] angegeben wurden.

Styrol. Technisches Styrol (I. G. Farben), mit Hydrochinon stabilisiert, wurde über Silikagel getrocknet und im Vakuum im Stickstoffstrom fraktioniert destilliert. Die physikalischen Konstanten wurden unmittelbar darnach gemessen (s. Tab. 1).

Diese Gegenüberstellung wurde deshalb gemacht, weil man bereits aus verschiedenen Unterschieden der physikalischen Konstanten oder deren molaren Größen erkennen kann, warum sich Styrol als Mischungspartner mit Chlorex vollkommen anders verhalten wird als Äthylbenzol mit Chlorex.

---

[1] Diss. Wien (1945).

[2] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 162 (1948).

Tabelle 1. Vergleich der physikalischen Konstanten von Styrol und Äthylbenzol.

	Styrol	Äthylbenzol
Mol.-Gew.	104,14	106,16
Sdp.	+ 29,0°/10 mm	+ 136,2°
Schmp.	— 30,9°	— 93,7°
c_p^{22}	0,409 cal/g	0,417 cal/g
d_{20}^{20}	0,9062	0,8667
n_D^{20}	1,54689	1,49528
ε^{20} (λ = 300 m)	2,41	2,42
γ^{20}	31,58 Dyn/cm	28,83 Dyn/cm
η^{20}	0,758 C. P.	0,666 C. P.

Verglichen mit Äthylbenzol ist das Molvolumen bei Styrol um zirka 6% *niedriger*, gleichzeitig aber die Zähigkeit um zirka 14% *größer*. Offenbar wird durch die Doppelbindung eine größere Starrheit der Seitenkette im Styrolmolekül bedingt.

Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungswärme.

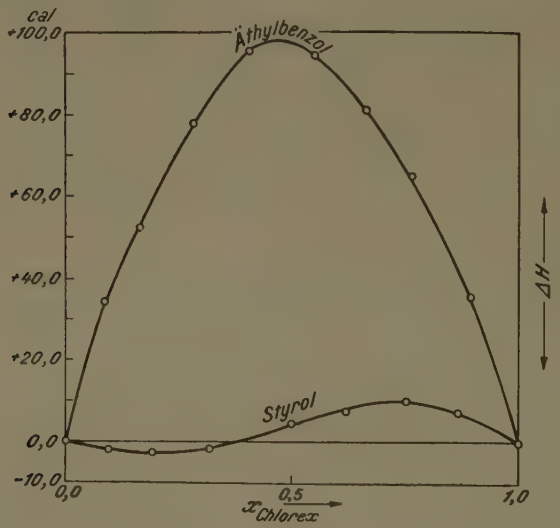


Abb. 1. Die Mischungswärme ΔH des Systems Chlorex-Styrol. (T = 22° C.)

Die in Abb. 1 eingezeichneten Kurven sind durch die Meßpunkte gelegt, während Tab. 2 Werte enthält, die aus diesen Kurven für runde x-Werte entnommen wurden.

Tabelle 2. Die Mischungswärme des Systems Chlorex-Styrol. (Zum Vergleich die Mischungswärme Chlorex-Äthylbenzol.)

Chlorex mit	$x_{Chlorex}$										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Styrol	0,0	— 2,4	— 2,1	+ 0,5	+ 3,0	+ 4,7	+ 7,2	+ 9,5	+ 9,2	+ 5,0	0,0
Äthylbenzol ...	0,0	+ 37,5	+ 63,5	+ 82,0	+ 94,5	+ 96,0	+ 90,0	+ 76,5	+ 57,0	+ 33,5	0,0

Der Verlauf der Kurve zeigt wechselndes Vorzeichen, und zwar ein exothermes ΔH von $x_1 = 0$ bis zu $x_1 = 0{,}38$, und dann endothermes ΔH. Dabei liegen die exothermen Werte eigentlich noch unterhalb und von den endothermen Werten nur die nahe beim Maximum oberhalb der mittleren Meßunsicherheit. Das System wäre demnach nahezu als „*athermisch*" zu bezeichnen.

Der Vergleich mit dem System Chlorex-Äthylbenzol, bei dem die ganze Mischungswärmekurve endotherm ($\Delta H_{max} = +96$ cal/Mol Misch.) ist, ergibt eine wesentliche Verschiebung in exothermer Richtung. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Chlorex- und Styrolmolekülen scheinen also bedeutend stärker als die zwischen den Äthylbenzol- und Chlorexmolekülen. Bedingt durch die Doppelbindung im Styrolmolekül tritt also eine wesentliche Verfestigung des innermolekularen Gefüges auf, die ihren Niederschlag auch noch in anderen physikalischen Eigenschaften dieser Mischungen finden sollte.

b) Die Molwärme.

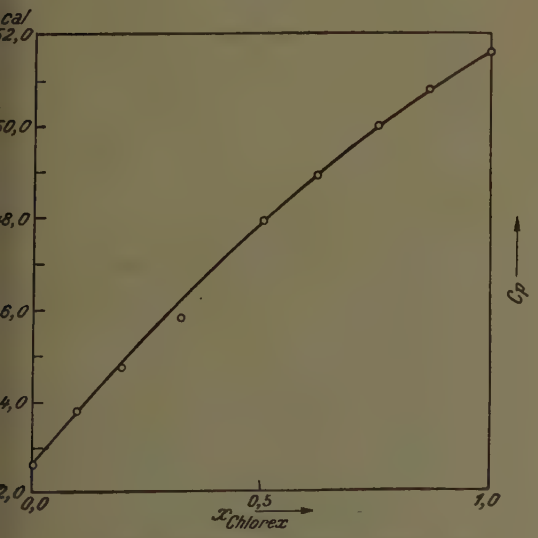


Abb. 2. Die Molwärmen des Systems Chlorex-Styrol.

Tabelle 3. Die spezifischen Wärmen c_p^{22} des Systems Chlorex-Styrol.

$x_{Chlorex}$	c_p^{22} cal/g
Styrol	0,409
0,096	0,406
0,191	0,401
0,320	0,393
0,499	0,388
0,620	0,381
0,752	0,375
0,865	0,365
Chlorex	0,361

In diesem Fall ist die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme besonders interessant, da einzig und allein durch dieses Ergebnis feststellbar ist, in welcher Richtung sich die Löslichkeitsverhältnisse verschieben. ΔC_p ist positiv, $\Delta C_{p\,(max)} \simeq +1{,}6\%$. Bei tieferer Temperatur als die Versuchstemperatur wird eine exotherme (bessere Löslichkeit), bei höherer Temperatur eine endotherme Mischungswärme (verminderte Löslichkeit) zu erwarten sein. Genau dieselben Verhältnisse lagen beim System Chlorex-Äthylbenzol vor, bei dem ebenfalls ΔC_p positiv, $\Delta C_{p\,(max)} \simeq 1{,}7\%$ war.

c) Die beim System Chlorex-Styrol auftretenden Volumeffekte.

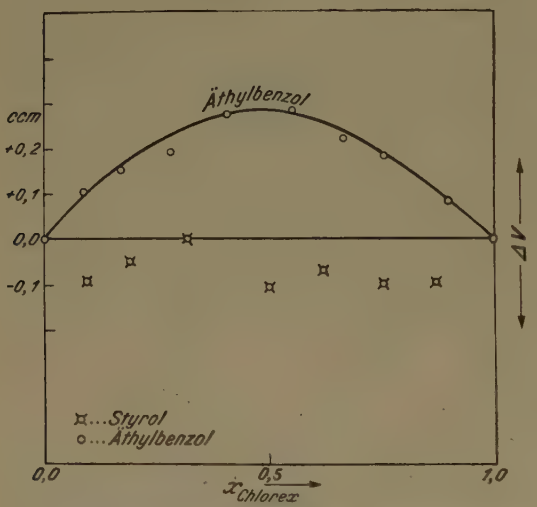


Abb. 3. Die Volumeffekte ΔV beim System Chlorex-Styrol (zum Vergleich die ΔV-Werte des Systems Chlorex-Äthylbenzol).

Tabelle 4. Die Dichten d_{20}^{20} des Systems Chlorex-Styrol.

$x_{Chlorex}$	d_{20}^{20}
Styrol	0,9062
0,096	0,9375
0,191	0,9672
0,320	1,0078
0,499	1,0650
0,620	1,1023
0,752	1,1439
0,865	1,1791
Chlorex	1,2192

Wie Abb. 3 zeigt, tritt bei diesem System eine ganz schwache Kontraktion auf, deren absolute Größe unsicher ist, da ΔV_{max} nur zirka 0,1% ausmacht, also innerhalb unserer Meßgenauigkeit liegt. Mit einer Verfestigung des innermolekularen Gefüges (s. oben) stünde eine Verkleinerung des Mischungsvolumens gut im Einklang. Eine besonders günstige Raumausnutzung kommt in diesem Fall wohl nicht in Frage, da beide Molekülarten ungefähr dieselbe Größe haben. Da nun beim System Chlorex-Äthylbenzol Dilatation gefunden worden war, muß diese grundlegende Änderung in den Volumsverhältnissen auf die Anwesenheit der Doppelbindung zurückgehen.

Zusammenfassung.

Die physikalischen Konstanten von Styrol werden teilweise neu gemessen. Die Mischungswärme des Systems Chlorex-Styrol ist sehr klein und hat wechselndes Vorzeichen. Es wird ein positiver Temperaturkoeffizient der Mischungswärme gefunden. Es liegt eine schwache Kontraktion vor. Aus einem Vergleich mit dem System Chlorex-Äthylbenzol ergibt sich, daß das Auftreten der Doppelbindung eine Verfestigung des innermolekularen Gefüges bedingt, daher bessere Löslichkeit von Styrol in Chlorex und umgekehrt als von Äthylbenzol in Chlorex und umgekehrt.

Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotika.

VIII. Mitteilung: Wirkungen verschiedener Chinone auf die Stärkespaltung durch Amylasen tierischen Ursprungs.

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **Elisabeth Biach.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

In Fortsetzung unserer in den früheren Mitteilungen dieser Reihe berichteten Versuche über den Einfluß verschiedener Chinonderivate auf die Aktivität von Enzymsystemen haben wir nunmehr Untersuchungen über die Wirkungen dieser Substanzen auf die Amylasen des Speichels und des Pankreassaftes durchgeführt.

Über Hemmungs- bzw. Aktivierungserscheinungen bei Amylasen wurde bereits von verschiedenen Autoren berichtet; eine Reihe organischer Stoffe, wie insbesondere Formaldehyd, Tannin sowie einige Amine einerseits, Schwermetallsalze anderseits, erweisen sich als typische Hemmstoffe der Amylasewirkung. Hingegen sind als Aktivatoren für die Stärkespaltung durch Amylasen vor allem Chlor- und Bromionen, weiters in geringerem Maße auch andere Anionen, und schließlich auch manche Proteine und Aminosäuren erkannt worden. *Hopkins*[1] schreibt allerdings in einem jüngst erschienenen Referat über dieses Gebiet die aktivierenden Wirkungen sogenannten Salzeffekten zu; die Aktivierung würde also durch Erhöhung der Löslichkeit, der Dispersion oder der Stabilität des Enzymkomplexes zustande kommen.

Das Verhalten der Chinone gegenüber der Wirksamkeit von Amylasepräparaten erschien uns vor allem aus zwei Gründen von Interesse: wir wollten analog zur Problemstellung unserer früheren Arbeiten über die Wirkung von Chinonen auf die Aktivität bestimmter Enzyme untersuchen, ob eine Parallelität zwischen der Beeinflussung der Enzymaktivität durch unsere Substanzen und ihren biologischen Effekten besteht

[1] *R. H. Hopkins*, Adv. Enzymology **6**, 389 (1946).

zweitens ist über den Einfluß von redoxaktiven Substanzen auf die Amylasen so gut wie gar nichts bekannt und unsere Chinone, die genau bestimmte Oxydations-Reduktionspotentiale haben, erschienen für eine derartige Untersuchung sehr geeignet.

Methodik.

Die Bestimmung der Amylaseaktivität wurde auf zwei verschiedene Arten durchgeführt: nach der Methode von *Wohlgemuth*,[2] bei welcher das Verschwinden des Substrats bestimmt wird, sowie nach der Hypojoditmethode von *Willstätter* und *Schudel*,[3] welche auf einer Bestimmung der Menge der auftretenden Reaktionsprodukte beruht. Eine Kombination dieser beiden Verfahren erschien uns besonders günstig, um den Verlauf der durch unsere Stoffe beeinflußten Stärkespaltung zu verfolgen.

Als Fermentlösungen verwendeten wir 1. eine filtrierte Lösung menschlichen Speichels, die 1 : 10 verdünnt war, 2. dieselbe Lösung gegen destilliertes Wasser dialysiert und 3. eine Lösung von 0,6 g Pankreatin *(Merck)* in 100 ccm destilliertem Wasser, welche gut durchgeschüttelt und vom Unlöslichen abfiltriert wurde.

Als Substrat diente in allen Fällen eine 1%ige wäßrige Lösung von *Amylum solubile*, als Reaktionstemperatur wurde immer 40° gewählt. Auf eine Pufferung der Reaktionsgemische mußte aus Gründen, die weiter unten erörtert werden sollen, im allgemeinen verzichtet werden.

Bei der Messung nach *Wohlgemuth* wurden in vier Reagenzgläser je 5 ccm Stärkelösung und 1 ccm Chinonlösung der zu untersuchenden Konzentration oder destilliertes Wasser (Blindversuch) pipettiert und dann der Reihe nach 2, 3, 4 und 5 exakt abgemessene Tropfen Fermentlösung hinzugefügt, nach Umschütteln in den Thermostaten gestellt und die Beobachtungen entsprechend der Originalvorschrift durchgeführt.

Für eine Bestimmung nach *Willstätter* und *Schudel* wurde jeder Ansatz mit 40 ccm Stärkelösung, 10 ccm Lösung des entsprechenden Wirkstoffs oder destilliertem Wasser (Blindversuch) und 5 ccm Fermentlösung durchgeführt. Während die erstgenannte Methode ziemlich ungenaue Resultate ergibt und wohl nur als halbquantitativ bezeichnet werden darf, ist die Messung nach *Willstätter* und *Schudel* recht genau und liefert ausgezeichnet reproduzierbare Werte. Die Fehlergrenze liegt etwa bei $\pm$ 2% der Hemmwerte bzw. Aktivierungswerte.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse unserer Hauptversuchsreihe sind in Tabelle 1 dargestellt.

---

[2] *J. Wohlgemuth*, Biochem. Z. **9**, 1 (1908).

[3] *R. Willstätter* und *G. Schudel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 780 (1918).

Tabelle 1. Beeinflussung der Aktivität von Speichelamylase durch wäßrige Lösungen verschiedener Chinone. (Messungen nach *Willstätter* und *Schudel*, Versuchstemperatur 40°, ungepufferte Lösungen.)

Substanz	Molare Konzentration im Versuchsansatz	Aktivierung (+) bzw. Hemmung (—) in Prozenten
p-Benzochinon	10^{-3}	+ 10
	10^{-4}	0
Toluchinon	10^{-3}	+ 42
	10^{-4}	0
p-Xylochinon	$3 \cdot 10^{-3}$	+ 26
	10^{-3}	+ 3
4-Methoxytoluchinon	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	+ 31
	10^{-3}	+ 26
	10^{-4}	0
2,6-Dimethoxybenzochinon	$5 \cdot 10^{-4}$	+ 32
	10^{-4}	+ 13
	10^{-5}	0
2,6-Dichlorbenzochinon	$5 \cdot 10^{-4}$	— 25
	10^{-4}	0
1,2-Naphthochinon	$5 \cdot 10^{-4}$	+ 63
	10^{-4}	+ 17
1,4-Naphthochinon	$5 \cdot 10^{-4}$	+ 14
	10^{-4}	+ 5
Naphthazarin	$5 \cdot 10^{-5}$	+ 40
	10^{-5}	+ 14
Methylnaphthazarin	$5 \cdot 10^{-5}$	+ 35
	10^{-5}	+ 7
Lawson	$3 \cdot 10^{-4}$	— 76
	10^{-4}	— 24
Isonaphthazarin	$3 \cdot 10^{-4}$	— 50
	10^{-4}	— 12

Anmerkung: Die erstgenannten Konzentrationen sind (außer bei p-Benzochinon und Toluchinon) die höchstmöglichen Konzentrationen; die Effektoren wurden in gesättigten Lösungen zum Versuchsansatz zugegeben, weshalb die Konzentrationsangabe weniger genau ist als bei den anderen Werten.

Die in Tabelle 1 angeführten Werte stimmen gut mit den durch Parallelversuche nach der Methode von *Wohlgemuth* erhaltenen überein. Die einzige Ausnahme bildet das 1,2-Naphthochinon; in diesem Falle zeigte bei der Höchstkonzentration des Effektors die Methode von *Wohlgemuth* eine starke Hemmung (fast 100%) an. Es scheinen hier zwei verschiedene Prozesse nebeneinander zu laufen, von welchen der eine als Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des fermentativen Prozesses zu deuten ist, während anderseits durch das 1,2-Naphthochinon ein Teil der Stärke dem fermentativen Abbau entzogen wird, was durch die Blaufärbung nach Jodzusatz bei der Messung nach *Wohlgemuth* erkennbar ist.

Versuche mit dialysierten Speichellösungen und mit einer Lösung von Pankreasamylase ergaben weitgehendst übereinstimmende Resultate. Speichelamylase und Pankreasamylase sind ja nach den Untersuchungen verschiedener Forscher sehr nahe miteinander verwandt.

Das Ergebnis, daß die meisten Chinone imstande sind, die Amylasen zu aktivieren, erschien uns sehr überraschend, da bei allen bisher von uns untersuchten Fermentsystemen die Chinone eine mehr oder minder stark *hemmende* Wirkung oder, wie bei der Pankreaslipase, keine Effekte auf die Fermentaktivität zeigten. Eine theoretische Deutung dieser Effekte erscheint uns um so schwieriger, als über den Wirkungsmechanismus der Amylasen noch wenig gesicherte Kenntnisse vorliegen. Ein gewisser Hinweis sollte vielleicht darin liegen, daß unsere Aktivierungen nur in ungepufferten Lösungen ohne Zusatz von Chlor- oder anderen Säureionen zu beobachten sind. Bei Aktivierung der Amylaselösung durch Chlorionen oder bei Zusatz einer der gebräuchlichen Pufferlösungen läßt sich keinerlei Aktivierung mehr nachweisen; unter diesen Bedingungen verschwinden auch die durch 2,6-Dichlorbenzochinon, Lawson und Isonaphthazarin verursachten Hemmeffekte. Eine quantitative Untersuchung dieser Erscheinungen wollen wir in nächster Zeit durchführen. Es scheint uns nicht unwahrscheinlich, daß die aktivierenden Chinone zu einem gewissen Grade imstande sind, eine ähnliche Wirkung wie die Chlorionen auszuüben, wobei allerdings in keinem Falle die Aktivierung durch Chinone eine so starke ist wie die der optimalen Chlorionenkonzentration. Ob der Mechanismus der Chinonaktivierung der Amylaseaktivität demjenigen der Chlorionenaktivierung derselben analog ist, kann in Anbetracht der geringen Kenntnisse über letzteren Vorgang sicher noch nicht entschieden werden, denn auch die eingangs zitierte Meinung von *Hopkins*, daß die Amylaseaktivierung durch Halogenanionen auf Salzeffekten beruhe, scheint kaum genügend gesichert zu sein.

Ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Oxydations-Reduktionspotentiale der angewandten Effektoren und deren Wirkung auf die Amylase läßt sich in keinem Falle feststellen. Hingegen beeinflussen die biologisch aktivsten Chinone, nämlich die stark antibakteriellen Naphthazarine, das 4-Methoxy-toluchinon und das 2,6-Dimethoxy-benzochinon, die Aktivität der Amylasen besonders stark; wir können also hier das erste Mal im Verlauf unserer Untersuchungen eine gewisse Übereinstimmung zwischen Fermentbeeinflussung und antibakterieller Wirkung feststellen. Trotzdem sind wir hinsichtlich der biologischen Bedeutung der geschilderten Effekte einigermaßen skeptisch. Es muß nämlich bedacht werden, daß in wohl allen Medien, in denen die Chinone zur Wirkung gelangen sollen, wie z. B. Cytoplasma von Mikroorganismen oder Körperflüssigkeiten, die Anionen- und insbesondere Chlorionenkonzentration nicht viel geringer ist als diejenige, die zur maximalen Aktivierung der

Amylasen notwendig ist, weshalb in diesen Medien die Chinone auf Amylasen sicher keine Wirkung ausüben. Den erhaltenen Ergebnissen dürfte deshalb nur ein theoretisches Interesse zukommen.

Wir beabsichtigen, unsere Untersuchungen auch auf Amylasen pflanzlicher und bakterieller Herkunft, so auch auf β-Amylasen auszudehnen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Wirkung verschiedener synthetisch dargestellter Chinone auf die Stärkespaltung durch Speichel- und Pankreasamylase gemessen. Dabei konnte festgestellt werden, daß in salzarmen, ungepufferten Versuchsansätzen viele Chinone eine merklich aktivierende Wirkung auf den fermentativen Vorgang ausüben. Einige wenige Chinone sind hingegen ausgesprochene Hemmstoffe der Amylasewirkung. Wenn Anionen, insbesondere Chlorionen, oder auch Pufferlösungen zu den Versuchsansätzen hinzugefügt werden, verschwinden die aktivierenden Wirkungen. Eine biologische Bedeutung dürfte den geschilderten Erscheinungen nicht zukommen.

Die Verteilung des Argons in der Erdatmosphäre.

Von

A. Klemenc und G. Heinrich.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

(Eingelangt am 7. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

1. Den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete die Frage nach der Verteilung der Edelgase in der Atmosphäre. Insbesondere sollte entschieden werden, ob durch die Wirkung der Thermodiffusion eine Anreicherung der schweren Edelgase in den höheren Schichten der Atmosphäre möglich wäre.

Diese Fragestellung lenkte die Aufmerksamkeit auf das grundsätzliche Problem der Behandlung von Diffusionsvorgängen in der Atmosphäre. Da sich hierüber in der uns zugänglichen Literatur so gut wie nichts vorfindet, erwies es sich als wünschenswert, dieser Frage näherzutreten.

In jedem Gasgemisch spielen sich Diffusionsvorgänge ab, die von der Konzentrationsverteilung der einzelnen Bestandteile abhängen. Im Bereich der Troposphäre tritt die Diffusion gegenüber den hier vorherrschenden starken konvektiven Strömungen ganz zurück, doch in der Stratosphäre und in den noch höher gelegenen atmosphärischen Schichten, wo die Konvektion nur eine geringe Rolle spielt, gewinnen die Diffusionsvorgänge eine erhöhte Bedeutung.

Wir können drei verschiedene Arten von Diffusion unterscheiden. Die gewöhnliche oder *mischende* Diffusion, die bestrebt ist, das Konzentrationsgefälle der einzelnen Bestandteile möglichst auszugleichen und so eine gleichmäßige Durchmischung herbeizuführen. Dazu tritt, als Gegentendenz, die Wirkung der Erdschwere, die eine Entmischung der Bestandteile nach den spezifischen Gewichten hervorzurufen bestrebt ist. Dieser Vorgang läßt sich, wie gezeigt werden soll, als eine *entmischende* Diffusionsströmung auffassen. Schließlich tritt noch die Thermodiffusion hinzu, die durch das vorhandene Temperaturgefälle bewirkt wird und ebenfalls entmischenden Charakter besitzt.

Es soll im folgenden, zur Schaffung möglichst allgemeiner Grundlagen für die Untersuchung von Diffusionsvorgängen in der Atmosphäre, das Problem behandelt werden, wie sich eine Gasmischung verhält, die sich aus zwei verschiedenen, chemisch einheitlichen Bestandteilen zusammensetzt und die bei einer vorgegebenen Temperaturverteilung dem Schwerefeld der Erde unterworfen ist. Die einzelnen Bestandteile mögen sich dabei wie ideale Gase verhalten. In horizontaler Richtung sollen sich die Temperaturen und die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile nicht ändern und es soll von der Kugelgestalt der Erde und der Abnahme der Schwerkraft mit der Höhe abgesehen werden, da ihre Berücksichtigung nur eine ganz unwesentliche Korrektur brächte. Schließlich sollen alle konvektiven Strömungen ausgeschlossen bleiben, so daß wir im Bereich der reinen Diffusionsvorgänge bleiben.

2. *Die wichtigsten Bezeichnungen.*

z = Ortshöhe über einem passend gewählten Grundniveau [cm].
t = Zeit [sec].
g = Fallbeschleunigung [cm/sec^2].
R = Gaskonstante [gcm^2/g mol sec^2 grd].
D = Diffusionskonstante [cm^2/sec].
T = absolute Temperatur [grd].
p = absoluter Druck [g/cm sec^2].
p_j = Partialdruck des j-ten Bestandteiles [g/cm sec^2].
c_j = Konzentration des j-ten Bestandteiles [g mol/cm^3].
M_j = Molekulargewicht des j-ten Bestandteiles.
$\gamma_j = \frac{c_j}{\sum_{v=1}^{n} c_v}$ = Molenbruch des j-ten Bestandteiles.
J_{Dj} = „vermischender" Diffusionsstrom des j-ten Bestandteiles [g mol/cm^2 sec].
J_{gj} = „entmischender", durch die Schwerkraft erzeugter Diffusionsstrom des j-ten Bestandteiles [g mol/cm^2 sec].
J_{Tj} = Thermodiffusionsstrom des j-ten Bestandteiles [g mol/cm^2 sec].
$J_{rj}' = J_{Dj} + J_{gj}$.
$J_{rj} = J_{Dj} + J_{gj} + J_{Tj}$.

3. Es befindet sich im Gleichgewicht eine Mischung zweier Gase im Schwerefeld bei bestimmter Temperatur.

Wenn man zunächst von der Thermodiffusion ganz absieht, kann angenommen werden, daß die sich einstellende Gleichgewichtsverteilung so erfolgt, als ob jedes der beiden Bestandteile für sich allein vorhanden wäre.[1]

[1] *A.* und *K. Wegener*, Vorlesungen über Physik der Atmosphäre. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1935.

Sind c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Bestandteile (Anzahl der Mole in der Volumeinheit), so muß durch das Vorhandensein eines Konzentrationsgefälles $\frac{\partial c_1}{\partial z}$ nach dem ersten *Fick*schen Gesetz ein Diffusionsstrom J_{D1} auftreten, der die Anzahl der Mole des Bestandteiles 1 mißt, die pro Zeiteinheit durch die horizontale Flächeneinheit von unten nach oben hindurchtritt und die Größe:

$$J_{D1} = -D\frac{\partial c_1}{\partial z} \tag{1}$$

besitzt. Wäre dieser Diffusionsstrom allein vorhanden, so könnte sich nie die durch die Abnahme der Konzentration mit der Höhe gekennzeichnete Verteilung unter dem Einfluß der Schwerkraft ausbilden.

Um diese Gleichgewichtsverteilung zu berechnen, gehen wir vom Partialdruck p_1 des Bestandteiles 1 aus, für den im Gleichgewichtsfall gelten muß:

$$\frac{\partial p_1}{\partial z} = -gM_1 c_1. \tag{2}$$

Ferner gilt die Zustandsgleichung für den Bestandteil 1:

$$p_1 = c_1 RT. \tag{3}$$

Aus (2) und (3) folgt:

$$\frac{\partial c_1}{\partial z} = -\left(\frac{gM_1}{RT} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right) c_1 \tag{4}$$

Nach dem ersten *Fick*schen Gesetz würde sich nun ein Diffusionsstrom von der Größe:

$$-D\frac{\partial c_1}{\partial z} = D\left(\frac{gM_1}{RT} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right) c_1$$

ausbilden, der, wenn er allein vorhanden wäre, die Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes unmöglich machen würde. Es muß sich also, zufolge der Wirkung der Schwerkraft und des Temperaturgefälles, ein ebenso großer, aber entgegengesetzt gerichteter „entmischender" Diffusionsstrom J_{g1} ausbilden. Wir setzen demnach:

$$J_{g1} = -D\left(\frac{gM_1}{RT} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right) c_1. \tag{5}$$

Bisher wurde die Thermodiffusion noch nicht berücksichtigt. Das temperaturabhängige Glied in (5) kommt lediglich durch die Temperaturabhängigkeit der Konzentration zustande und hängt mit Thermodiffusion nicht zusammen.

Um sie zu berücksichtigen, gehen wir von der von *D. Enskog* und *S. Chapman*[2] abgeleiteten Beziehung für die Größe des Thermodiffusionsstromes J_{T1} aus. Darnach ist:

[2] Vgl. *R. Fleischmann* und *H. Jensen*, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft **20**, 121 (1942) ff. (Dort weitere Schrifttumshinweise.)

$$J_{T1} = -D \cdot \alpha \frac{c_1 \cdot c_2}{c_1 + c_2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \tag{6}$$

Der Thermodiffusionsfaktor α hängt von den Molekulargewichten der beiden Bestandteile und im allgemeinen auch noch von den Konzentrationen c_1 und c_2 ab. Man kann setzen:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot R_T \tag{6a}$$

mit:

$$\alpha_0 = K \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \tag{6b}$$

wobei $K = 0{,}89$ gesetzt werden kann. R_T hängt noch von den Molekulargewichten und Konzentrationen ab, kann aber für überschlägige Berechnungen gleich 1 angenommen werden.

Man erhält also:

$$J_{T1} = -D \cdot K \cdot R_T \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \frac{c_1 \cdot c_2}{c_1 + c_2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \tag{6c}$$

Aus (1), (5) und (6c) erhält man schließlich den resultierenden Diffusionsstrom J_{r1} für den Bestandteil 1:

$$J_{r1} = -D \left\{ \frac{\partial c_1}{\partial z} + \left[\frac{g M_1}{R T} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \cdot \left(1 + K R_T \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \frac{c_2}{c_1 + c_2}\right)\right] c_1 \right\} \tag{7}$$

Analog erhält man für den Bestandteil 2:

$$J_{r2} = -D \left\{ \frac{\partial c_2}{\partial z} + \right.$$
$$\left. + \left[\frac{g M_2}{R T} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \left(1 - K R_T \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \frac{c_1}{c_1 + c_2}\right)\right] c_2 \right\} \tag{8}$$

Im Falle des Gleichgewichtes, den wir hier zunächst betrachten, müssen die Bedingungen gelten:

$$J_{r1} = J_{r2} = 0 \tag{9}$$

Die Gleichungen (7) und (8) werden einfacher, wenn man die Molenbrüche einführt.

Aus $\gamma_1 = \frac{c_1}{c_1 + c_2}$ folgt die Beziehung:

$$\frac{\partial c_1}{\partial z} = (c_1 + c_2) \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + \gamma_1 \frac{\partial}{\partial z} (c_1 + c_2) \tag{10}$$

Ferner gilt für den Gesamtdruck p gemäß der Zustandsgleichung:

$$p = (c_1 + c_2) R \cdot T \tag{11}$$

Zufolge der statischen Druckverteilung muß außerdem gelten:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -g (M_1 c_1 + M_2 c_2) \tag{12}$$

Aus (11) und (12) ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial z}(c_1 + c_2) = -\frac{g}{RT}(M_1 c_1 + M_2 c_2) - (c_1 + c_2)\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z} \qquad (13)$$

Aus (10) und (13) erhält man schließlich:

$$\frac{\partial c_1}{\partial z} = (c_1 + c_2)\left[\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} - \frac{g}{RT}\gamma_1(M_1\gamma_1 + M_2\gamma_2) - \gamma_1\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right] \qquad (14)$$

Führt man (14) in (7) ein, so erhält man, bei Beachtung der Beziehung $\gamma_1 = 1 - \gamma_2$:

$$J_{r1} = -D(c_1 + c_2)\left[\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + \gamma_1\gamma_2(M_1 - M_2)\left(\frac{g}{RT} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{K R_T}{M_1 + M_2}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right)\right] \qquad (15)$$

In (15) ist nur mehr das von der Thermodiffusion herrührende Glied explizit von der Temperatur abhängig.

Analog gilt für J_{r2}:

$$J_{r2} = -D(c_1 + c_2)\left[\frac{\partial \gamma_2}{\partial z} - \gamma_1\gamma_2(M_1 - M_2)\left(\frac{g}{RT} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{K R_T}{M_1 + M_2}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right)\right] \qquad (16)$$

Man ersieht hieraus, daß $J_{r1} = -J_{r2}$ sein muß. Da beide Ausdrücke verschwinden müssen, erhält man für die Bedingung des Gleichgewichtes nur die einzige Gleichung:

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + \gamma_1(1 - \gamma_1)\frac{M_1 - M_2}{T}\left(\frac{g}{R} + \frac{K \cdot R_T}{M_1 + M_2}\frac{\partial T}{\partial z}\right) = 0 \qquad (17)$$

wobei γ_2 durch γ_1 mitbestimmt ist.

Als Anwendung für Gleichung (17) soll die Frage untersucht werden, ob die Thermodiffusion einen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der schweren Edelgase in der Atmosphäre besitzt. Wir betrachten die beiden Bestandteile Argon ($M_1 = 40$) und Luft ($M_2 = 29$), die wir näherungsweise als einheitlichen Bestandteil auffassen.

Um zu einer Abschätzung zu gelangen, wollen wir für $-\frac{\partial T}{\partial z}$ den oberen Grenzwert einführen, der in der Atmosphäre bei mit der Höhe abnehmender Temperatur auftreten kann. Es ist bekanntlich nur solange ein stabiles Gleichgewicht der Atmosphäre möglich, als die Temperaturabnahme mit der Höhe nicht jenes Maß übersteigt, das durch eine adiabatische Zustandsänderung bei virtueller Verschiebung eines Luftvolumens nach aufwärts festgelegt ist.[3]

[3] *L. Prandtl*, Führer durch die Strömungslehre. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1942. S. 15ff.

Da Argon nur in kleinen Mengen in der Luft vorhanden ist, kann seine Anwesenheit bei Ermittlung des oberen Grenzwertes von $-\frac{\partial T}{\partial z}$ außer acht gelassen werden.

Es gilt dann die Adiabatengleichung: $\frac{T}{c_2^{\varkappa-1}} = \text{const.}$, wobei $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärme der Luft bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen bedeutet. Ferner gilt, analog (2):

$$\frac{\partial p_2}{\partial z} = -g\, M_2\, c_2$$

und schließlich die Zustandsgleichung: $p_2 = R \cdot T \cdot c_2$. Aus diesen drei Gleichungen erhält man für das adiabatische Temperaturgefälle:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ad} = -\frac{g}{R} M_2 \frac{\varkappa - 1}{\varkappa}.$$

Führt man dies in (17) ein, so erhält man:

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + \gamma_1 (1 - \gamma_1) \frac{(M_1 - M_2)\, g}{R\, T} \left[1 - \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \cdot \frac{K \cdot R_T \cdot M_2}{M_1 + M_2}\right] = 0.$$

Die beiden Glieder in der eckigen Klammer kann man nun unmittelbar miteinander vergleichen. Setzt man R_T größenordnungsmäßig gleich 1 (ihr Betrag ist in den meisten Fällen kleiner als 1) und $\varkappa = 1{,}4$, so ergibt sich:

$$\frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \cdot \frac{K \cdot R_T \cdot M_2}{M_1 + M_2} = 0{,}12.$$

Wir erhalten also einen Effekt, der maximal nur 12% von dem der Schwerkraft ausmacht. *Eine Anreicherung von Argon in den höheren Schichten der Atmosphäre zufolge Thermodiffusion kann demnach nicht eintreten.* Nach dieser Feststellung gewinnt die Tatsache, daß der Argongehalt der Luft an der Erdoberfläche konstant bleibt, erhöhte Bedeutung: es gibt auf der Erde keine Vorgänge, die zur Bildung von Argon Veranlassung geben.

Zur Deutung der Katalyse der Monochloressigsäure-Hydrolyse.

Von

F. Kunze.

Mit 1 Abbildung.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 4. Nov. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Nov. 1947.)

Die Ableitung der Grundgleichungen der chemischen Kinetik enthielt ursprünglich drei Annahmen: erstens wurden die Molekeln als starre Kugeln betrachtet; zweitens sollte bei *jedem* Stoß zweier solcher Molekeln Energieübertragung eintreten; drittens sollte bei diesen Stößen ausschließlich *translatorische* Energie übertragen werden. Diese Annahmen liegen auch der *Lindemann*schen Theorie der monomolekularen Reaktionen zugrunde, nach welcher im reagierenden System stets ein relativ großer Bruchteil von durch Stoß — also durch einen bimolekularen Vorgang — aktivierten Molekeln vorhanden ist, von dem in der Zeiteinheit nur ein verschwindend kleiner Teil abreagiert, während der Großteil durch Zweierstöße wieder desaktiviert wird.

Die oben geschilderten Voraussetzungen sind selbstverständlich nur grobe Näherungen und man hat schon früh versucht, durch entsprechende Erweiterungen den tatsächlichen Verhältnissen besser Rechnung zu tragen. Die erste Korrektur, die Molekelgestalt betreffend, war die der sogenannten „empfindlichen Bezirke", die schon von *Boltzmann* (Gastheorie) stammt. Versuche bezüglich der Stoßausbeute in Gasen sind, anschließend an die *Kneser*sche Entdeckung der Schalldispersion, namentlich von *Eucken* und Mitarbeitern[1] durchgeführt worden, mit dem Ergebnis, daß nur bei jedem 10^4- bis 10^5-ten Stoß Übergang von translatorischer in Schwingungsenergie

[1] Z. B. *Eucken* und *Becker*, Z. physik. Chem. (B) **27**, 219 u. 235 (1934). — *Eucken* und *Jaaks*, Z. physik. Chem. (B) **30**, 85 (1935). — *A. Eucken*, Österr. Chemiker-Ztg. **1935**, Nr. 20, S. 1.

(auf welche es ja bei der Reaktion ankommt) stattfindet. Aus den durch diese Tatsache sich ergebenden Schwierigkeiten fanden *Patat* und *Bartholomé*[2] den Ausweg, daß es bei der Anregungsreaktion offenbar nicht auf den Austausch von translatorischer, sondern von *Schwingungsenergie* ankommt, welche nach den vorliegenden Arbeiten mit weitaus größerer Ausbeute (ungefähr 0,1 bis 1,0) übertragen wird. Diese Ausbeute, also der Quotient: energieübertragende Stöße/Gesamtzahl der Stöße, soll im folgenden kurz mit Stoßausbeute bezeichnet werden.

Da jedoch auch die Schwingungsenergie, zumindest bei vielen Reaktionen, mit einer kleineren Stoßausbeute als eins übertragen wird, lohnt es sich zu überlegen, welche Auswirkungen diese Tatsache auf die bisherige Theorie haben kann. Dabei erscheint der Umstand, daß die Schwingungsenergie einer Molekel nur in diskreten Beträgen aufgenommen bzw. abgegeben werden kann, für die Kinetik von größter Bedeutung. Soll nämlich die Übertragung von Anregungsenergie auch durch reaktionsfremde Stoffe, die dem System zugesetzt werden, erfolgen, so ist es augenfällig, daß diese Energieübertragung jedenfalls vorzugsweise, vielleicht ausschließlich, über eine den beiden „stoßenden" Molekeln *gemeinsame* Schwingungsfrequenz vor sich gehen wird. Das würde aber zusätzlich bedeuten, daß, solange ein bestimmter Stoßpartner wirksam ist, die Energie immer in gleicher Weise in die reagierende Molekel eintritt, und im Sinne einer ganz einfachen mechanischen Deutung könnte man dies so ausdrücken, daß dies in diesem Falle immer „an der gleichen Stelle" geschieht. Wird der Stoßpartner gewechselt, so kann die Anregung in anderer Weise, bzw. an einer anderen Stelle, erfolgen, also im gebrauchten Bilde: eine andere Bindung zuerst angeregt werden. Da diese (zweite) Bindung im allgemeinen eine andere Entfernung von der für die Reaktion kritischen besitzen wird, so erscheint es durchaus möglich, daß dadurch auch die Zeit, die im Mittel zwischen Anregung und Reaktion liegt, verändert wird. Darüber hinaus ist jedoch besonders zu beachten, daß bei einem Wechsel des Stoßpartners ganz allgemein die Stoßausbeute eine Änderung erfahren wird, wodurch wieder die Dauer des angeregten Zustandes (Zeit zwischen Aktivierung und Desaktivierung durch Stoß) geändert wird.

Geht man von gasförmigen Systemen zu flüssigen über, so spielt hier das Lösungsmittel die Rolle des zugesetzten Stoffes (vorausgesetzt natürlich, daß überhaupt Energieübertragung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfindet). Variation des Lösungsmittels bedingt daher im Sinne unserer Auffassung Änderung der Stoßausbeute.

Nun soll nach den bisherigen Anschauungen die Stoßausbeute keinen Einfluß auf die R. G. haben. Denn wenn sich — wie z. B. im *Lindemann-*

[2] Z. physik. Chem. (B) **32**, 396 (1936).

Reaktionsschema[3] — zwischen aktiven und inaktiven Molekeln ein statistisches Gleichgewicht eingestellt hat, so entspricht einer größeren Aktivierungsgeschwindigkeit auch eine größere Desaktivierungsgeschwindigkeit; damit bleibt die Konzentration der aktiven Molekeln unverändert und ebenso auch die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit, wenn diese wirklich ausschließlich von der Konzentration der aktiven Molekeln abhängt. Die Dauer des aktiven Zustandes ist nach dieser Auffassung ohne Einfluß auf die R. G. Wie jedoch schon von *C. N. Hinshelwood*[4] und neuerdings vom Verfasser[5] gezeigt wurde, liegt es nahe und scheint für die Deutung gewisser Züge der Kinetik zweckmäßig zu sein, der Lebensdauer des aktivierten Zustandes einen entscheidenden Einfluß auf die R. G. einzuräumen. Am schärfsten drückt dieses vielleicht die Formulierung von *E. Rabinowitsch*[6] aus, daß mit dem Augenblick der Aktivierung einer Molekel sozusagen ein Mechanismus in Tätigkeit gesetzt wird, welcher erst nach einer bestimmten endlichen Zeit zur Reaktion führt. Diese Forderung schränkt die freie Vertauschbarkeit aller aktiven Molekeln insofern ein, als zu deren Charakteristik noch die Angabe ihres „Alters" nötig ist; denn eine „ältere" aktive Molekel hat — bei gleicher Aktivierungsenergie — eine größere Reaktionswahrscheinlichkeit als eine „jüngere". Wie der Verfasser zeigen konnte,° erfährt mit dieser Annahme zusammen mit der weiteren Annahme, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit einer angeregten Molekel mit ihrem Energieinhalt zunimmt, die bei zahlreichen katalysierten Reaktionen beobachtete Tatsache eines funktionellen Zusammenhanges der beiden Konstanten der empirischen *Arrhenius*schen Gleichung (gleichsinnige Änderung von Aktivierungsenergie und Aktionskonstante) eine zwanglose anschauliche Deutung. In einem (monomolekular) reagierenden System haben wir uns nebeneinander Molekeln aller möglichen Energiezustände vorzustellen. Reaktion kann jedoch nur bei denjenigen Molekeln eintreten, die erstens mindestens mit der kritischen Energie beladen sind, und die zweitens lang genug angeregt bleiben, um es der — zunächst beliebig verteilten — Gesamtenergie zu gestatten, sich auf der kritischen Bindung zu konzentrieren; je energiereicher eine Molekel ist, desto rascher wird dies bei ihr der Fall sein können. Ein gewisser Teil der Molekeln wird allerdings, obwohl sie genügend Energie dafür besitzen, niemals zur Reaktion kommen, weil die Dauer des angeregten Zustandes bei ihnen zu kurz ist. Ändert man nun die Stoßausbeute der Anregungsreaktion, läßt man sie z. B. abnehmen, so wächst die mittlere Zeit, während der die einzelne Molekel angeregt bleiben kann. Dadurch kommt eine zusätzliche Anzahl von

[3] *F. A. Lindemann*, Trans. Faraday Soc. **17**, 598 (1922).
[4] Trans. Faraday Soc. **34**, 105 (1938).
[5] *F. Kunze*, Mh. Chem. **78**, 280 (1948).
[6] Trans. Faraday Soc. **34**, 120 (1938).

aktiven Molekeln, die bisher aus den oben angeführten Gründen nicht reagieren konnten, zur Reaktion. Das werden aber gerade die verhältnismäßig weniger energiereichen Molekeln sein, da ja bei diesen einerseits die Reaktionswahrscheinlichkeit geringer, anderseits die Anregungsdauer größer sein soll. Da die aus dem $\log k - 1/T$-Diagramm abgeleiteten Werte von Aktivierungsenergie und Aktionskonstante *Mittelwerte* über alle reagierenden Moleküle darstellen, werden sie, je nach der Zahl der mitwirkenden niedrigeren Energiezustände, niedrigere oder höhere Werte annehmen. Die Änderungen beider empirischer Werte q und A erfolgen zwar stets gleichsinnig, doch überwiegt quantitativ der Einfluß von q_{exp}; wächst q, so nimmt die R. G. ab, trotzdem gleichzeitig die Aktionskonstante zunimmt — aber eben für eine Kompensation des Einflusses von q zu schwach.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, was für ein Lösungsmitteleinfluß im Sinne der erwähnten Theorie zu erwarten ist: im allgemeinen wird die R. G. um so größer sein, je schlechter die Energieübertragung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ist. Die R. G. muß dann ihren Maximalwert erreichen, wenn alle aktivierten Molekeln auch wirklich reagieren. In diesem Falle wird allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Aktivierungsgeschwindigkeit identisch und die Ordnung der Reaktion muß sich im besprochenen Fall ändern von der ersten zur zweiten Ordnung.

Die entwickelten Anschauungen konnten, wie schon berichtet, durch Untersuchungen über die Hemmung der Monochloressigsäurehydrolyse durch Wasserstoffionen gestützt werden. Im folgenden wird nun über weitere Versuche berichtet, die feststellen sollten: a) ob es möglich ist, eine Bestätigung für den oben angenommenen Mechanismus der Anregung zu erhalten; b) ob man durch geeignete Auswahl bzw. Variation von Zusatzstoffen die Wirksamkeit bestimmter Substituenten oder Atomgruppen bzw. Schwingungsfrequenzen auf die R. G. erkennen kann.

1. Die Anregung der Monochloressigsäurehydrolyse.

Zunächst muß vorausgeschickt werden, daß die Hydrolyse der Monochloressigsäure nach dem Ergebnis früherer Arbeiten keine einfache bimolekulare bzw. pseudomonomolekulare Reaktion ist. Sie ist vielmehr als eine — nach dem oben erwähnten *Lindemann*schen Schema verlaufende — Reaktionsfolge anzusehen, in der zunächst Cl abgespalten wird und das Cl-freie Radikal entsteht:

$$CH_2ClCOOH \rightarrow —CH_2COOH + Cl, \qquad (I)$$

während unmittelbar darauf das Radikal entweder mit Wasser:

$$—CH_2COOH + HOH \rightarrow CH_2OHCOOH + H \qquad (IIa)$$

reagiert, oder mit dem — bei der augenblicklich zu vermutenden, örtlich unmittelbar benachbarten Hydrolyse des Cl-Atoms ($Cl + HOH \rightarrow \rightarrow Cl^- + H^+ + OH$) — entstehenden OH-Radikal:

$$—CH_2COOH + OH \rightarrow CH_2OHCOOH. \qquad (IIb)$$

Die Frage, woher die Chloressigsäuremolekel die zur Dissoziation nötige Schwingungsenergie hernimmt, beantwortet sich dadurch, daß die Reaktion auch bei kleinsten Konzentrationen erster Ordnung bleibt, was nicht der Fall sein dürfte, wenn ausschließlich Stöße zwischen Chloressigsäuremolekeln energieübertragend wirkten. Man muß daher annehmen, daß bei Stößen zwischen Säure- und Wassermolekeln Energie ausgetauscht wird. Daß dieses jedoch mit anderer Stoßausbeute als zwischen Säure- und Säuremolekeln erfolgt, geht aus der Tatsache hervor, daß bei hoher Konzentration an Chloressigsäure, wo relativ viel Stöße zwischen Chloressigsäuremolekeln stattfinden, die R. G. einen anderen, niedrigeren Wert besitzt als in verdünnter Lösung, wo sicher überwiegend durch Stöße mit Wasser Energie ausgetauscht wird. Im Sinne unserer Theorie bedeutet das, daß — erwartungsgemäß — die Energieübertragung zwischen gleichartigen Molekeln leichter vor sich geht als zwischen ungleichartigen. Im Gebiet kleiner Säurekonzentrationen, wo Aktivierung und Desaktivierung vorwiegend durch Wassermolekeln geschieht, wird daher die Dauer des angeregten Zustandes länger und daher die R. G. größer sein. Würde dagegen die Anregung bei allen Konzentrationen auf die gleiche Art, etwa nur durch Stöße zwischen Chloressigsäuremolekeln, vor sich gehen, dürfte die R. G. bei hohen Konzentrationen nicht abnehmen.

Sind diese Anschauungen richtig, dann hat man zu erwarten, daß auch andere, dem System zugesetzte Stoffe die R. G. verändern, da die Stoßausbeute ja prinzipiell für jede Art von Stoßpaar verschieden angenommen werden muß. Darüber hinaus sollten sich Aktivierungswärme und Aktionskonstante bei jeder Änderung der R. G. in der eingangs besprochenen Weise gleichsinnig ändern, wobei aber Zunahme von q Abnahme der R. G. bedingt. Das ist nun, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, tatsächlich der Fall. Hier sind für eine Reihe von Stoffen, von welchen jeweils 5 ccm zu 5 ccm der 3,05-molaren wäßrigen Säurelösung hinzugefügt wurden, die Werte k sowie die Aktivierungswärmen q und die Aktionskonstanten A nach der *Arrhenius*schen Gleichung aufgeführt. Alle Stoffe hemmen deutlich die Reaktion. Wenn auch die Berechnung der q und A aus Messungen bei nur zwei verschiedenen Temperaturen erfolgte, die absolute Genauigkeit der Werte also nicht sehr groß sein kann, so ist doch einwandfrei daraus zu ersehen, daß bei sämtlichen Hemmungen sowohl q als auch A gegenüber der Reaktion im Wasser zunehmen. Auch die Hydrolyse ohne Zusatz scheint bei der doppelten Konzentration in Wasser

von 3,05 Mol/l bereits mit erhöhten Werten von q und A zu verlaufen (wegen der hier sich schon bemerkbar machenden Anzahl der Stöße zwischen gleichartigen Molekeln), wenn der Effekt auch kaum aus den Fehlergrenzen herausfällt.

Tabelle 1. Hemmung der Hydrolysengeschwindigkeit durch Zusätze. $c = 1{,}57$ n.

	$k_{351,7} \cdot 10^6$	$k_{361,7} \cdot 10^6$	q	$A \cdot 10^{-10}$
Ohne Zusatz	1,275	3,620	26030	1,05
Methanol	0,833	2,444	27180	6,8
Äthanol	0,417	1,250	27750	7,6
Azeton	0,294	0,916	28660	19,5
Dioxan	0,269	0,856	29350	48,4
Ohne Zusatz, $c = 3{,}05$n	1,027	2,917	26350	2,3

Es wurden auch Messungen bei einer dritten Temperatur, nämlich 95° C, ausgeführt, doch ist ihre Genauigkeit geringer als die in Tabelle 1 aufgeführten. Bei hoher Temperatur reagiert nämlich die Chloressigsäure bereits so rasch, daß schon bei der Erwärmung, also in der Zeit vom Einbringen des Kölbchens in den Thermostaten bis zum Temperaturausgleich merklicher Umsatz eintritt, wodurch Schwierigkeiten bezüglich der Nullzeit entstehen. Die Anwärmezeit hängt bekanntlich u. a. von Größe und Gestalt der verwendeten Reaktionskölbchen ab. Die so erhaltenen k-Werte wurden daher nicht zur Berechnung der Aktivierungswärme herangezogen, doch zeigt Abb. 1, daß die Abweichungen von der Geraden, die man erhält, wenn man $\log k$ gegen $1/T$ aufträgt, gering sind.

Aus Abb. 1 kann noch eine andere, vielleicht besonders interessante Andeutung entnommen werden. Man bemerkt nämlich, daß die Geraden sich mit zunehmender Temperatur (abnehmendem $1/T$!) einander etwas nähern; im Grenzfall könnte also eine Temperatur existieren (die experimentell allerdings nicht erreichbar ist), bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen die gleiche ist, unabhängig davon, welcher Stoff dem System zugesetzt wurde. Gerade ein solches Verhalten wäre eine Forderung der eingangs angestellten theoretischen Überlegungen. Denn wenn, nach dem oben Gesagten, die Unterschiede in q und A wirklich nur durch die größere oder kleinere Anzahl der mitwirkenden Energiezustände bedingt sind, dann müssen diese Unterschiede um so geringer werden, je höher die Versuchstemperatur ist, weil die höheren Energiezustände einen größeren Temperaturkoeffizienten besitzen [$d \ln k / \mathrm{d}\,(1/T) = q/R$!]; daher nimmt ihr Einfluß auf q und A mit steigender Temperatur zu, solange, bis sich die niedrigen Energiezustände wegen ihres geringen Einflusses überhaupt nicht mehr auswirken, mit anderen Worten, bis alle $\log k - 1/T$-Kurven zusammenlaufen.

Man wird bei der Betrachtung von Abb. 1 an eine Arbeit von *C. M. Schwab* und *E. Cremer*[7] erinnert, welche an einem heterogenen System eine ganz ähnliche Beziehung zwischen $\log k$ und $1/T$ aufzeigte. An anderer Stelle wird auf diese Frage näher eingegangen werden.

2. Spezifische Wirkung von Zusatzstoffen.

Außer den bereits in Tabelle 1 angeführten, wurde noch eine Reihe weiterer Stoffe auf eine etwaige hemmende Wirkung hin untersucht. In

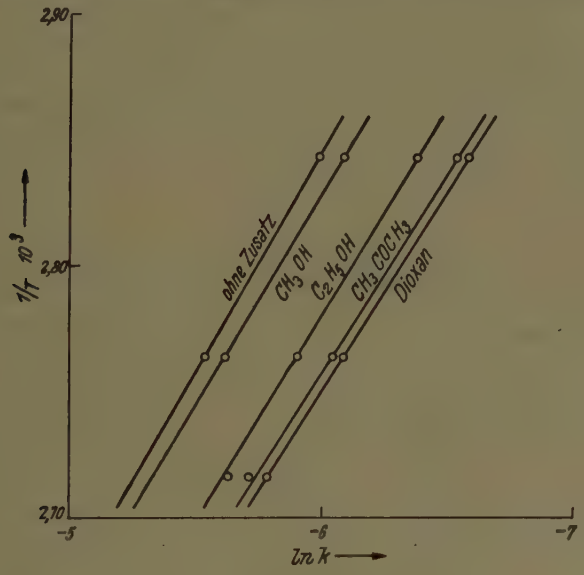


Abb. 1.

Tabelle 2 (S. 266) sind die Ergebnisse zusammengestellt. Es sind aufgetragen: in der zweiten Spalte die gefundenen k; in der dritten deren Differenz gegen den k-Wert einer 1,57 n-Säurelösung ohne Zusatz; in Spalte 4 die Anzahl der zugefügten, nämlich in 5 ccm enthaltenen Mole des Zusatzstoffes; in der fünften Spalte der Quotient $\Delta k/\Delta n$, d. i. die molare Änderung von k, und schließlich in der letzten das Molekulargewicht des Zusatzstoffes. Die Temperatur betrug 95° C.

Zunächst ist festzustellen, daß bei sämtlichen zugesetzten Stoffen eine Hemmung eintritt. Dieselbe nimmt im allgemeinen mit dem Molekulargewicht zu. Sieht man von Methanol und Glykol als den ersten Gliedern einer Reihe ab, so kann man sogar in erster Näherung von einer Proportionalität von Molekulargewicht und Wirkung sprechen. Im Sinne unserer theoretischen Ausführungen wäre tatsächlich zu erwarten, daß ein zugesetzter Stoff um so besser Energie mit der Chloressigsäuremolekel

[7] Z. physik. Chem. (A) **144**, 243 (1929).

austauscht, je höher sein Molekulargewicht, d. h. je größer die Anzahl der vorhandenen Schwingungsfreiheitsgrade ist. Hier ist allerdings vorausgesetzt, daß jedem einzelnen Schwingungsfreiheitsgrad die gleiche Wirkung zukommt. Das ist zwar nicht sehr wahrscheinlich, doch ist aus den gegenwärtigen Meßresultaten eine Gruppenwirkung nicht zu ersehen. Würde man z. B. annehmen, daß die Wirkung des Azetons hauptsächlich durch die Ketogruppe, die der Alkohole durch die OH-Gruppe bedingt ist, so würde es verwunderlich erscheinen, daß die Essigsäure, deren Carboxyl man als (CO + OH) auffassen kann, keine stärkere Hemmung zeigt. Damit soll nun nicht behauptet werden, daß überhaupt keine Gruppenwirkung vorhanden ist. Wahrscheinlich reicht lediglich die gegenwärtige Meßgenauigkeit nicht für derartige quantitative Betrachtungen aus. Aus der in nächster Zeit geplanten systematischen Durchmessung eines größeren Konzentrations- und Temperaturbereiches wird hervorgehen, ob eine Gruppenwirkung vorhanden ist.

Tabelle 2.

(Vergleichswert für $c = 1{,}57$ Mol/l: $k = 6{,}83 \cdot 10^{6}$.)

Zugesetzter Stoff	$k \cdot 10^6$	$\Delta k \cdot 10^6$	Δn	$\Delta k/\Delta n \cdot 10^6$	Mol.-Gew.
Methanol	4,79 extrap.	2,04	0,124	1,7	32
Äthanol	2,36	4,47	0,086	5,2	46
n-Propanol	2,16	4,67	0,067	7,0	60
i-Propanol	1,89	4,94	0,067	7,4	60
Äthylenglykol ...	5,50	1,33	0,090	1,5	62
Diäthylenglykol .	3,00	3,83	0,056	6,8	106
Dioxan	1,64	5,19	0,059	8,8	88
Azeton	1,94	4,89	0,068	7,3	58
Ameisensäure ...	1,47	5,36	0,133	4,0	46
Essigsäure	0,78	6,05	0,087	7,0	60

Zusammenfassung.

Vom Verfasser ist a. a. O. zur Deutung der Hemmung der Monochloressigsäurehydrolyse durch H^+-Ionen eine Erklärung versucht worden. Diese Theorie wird hier auf die durch Zusatz organischer Lösungsmittel hervorgerufene Hemmung der Hydrolyse angewendet. Alle beobachteten Hemmungen sind mit Zunahme von Aktivierungswärme und Aktionskonstante übereinstimmend mit der Theorie verbunden. Die Wirkung ist im allgemeinen proportional dem Molekulargewicht, entsprechend der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade. Eine spezifische Gruppenwirkung kann an Hand des bisher vorliegenden Materials noch nicht festgestellt werden.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* bin ich für sein stetes Interesse sowie zahlreiche wertvolle Hinweise zu großem Dank verpflichtet.

Über den Zusammenhang von Aktivierungswärme und Aktionskonstante bei heterogenen Reaktionen.

Von
F. Kunze.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 4. Nov. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Nov. 1947.)

In einer früheren Arbeit[1] wurde eine Erklärung versucht für den des öfteren zu beobachtenden funktionellen Zusammenhang von Aktivierungswärme und Aktionskonstante. Es soll im folgenden versucht werden, diese Ansicht, die als Theorie der wirksamen Energiezustände (Th. w. E. Z.) bezeichnet sei, auf die in der heterogenen Kinetik als *Constable-Cremer*sche[2] Beziehung bekannte Funktion anzuwenden.

Für die Dehydratisierung von Äthanol an heterogenen Katalysatoren hat a. a. O. *Cremer* eine exponentielle Beziehung zwischen Aktivierungswärme q und Aktionskonstante C aufgezeigt. Für die Geschwindigkeitskonstante k dieser an verschiedenen Kontakten ablaufenden Reaktion ergab sich die empirische Beziehung:

$$k = C \cdot e^{-q/RT} = a \cdot e^{q/R\Theta} \cdot e^{-q/RT}. \qquad (1)$$

Hierin ist a eine für die Reaktion charakteristische allgemeine Aktionskonstante; Θ ist die Herstellungstemperatur des Katalysators.[3] Die Reaktion verläuft also an verschiedenen Katalysatoren mit verschiedenem q, dabei ändert sich C gemäß (1) nach der Beziehung:

$$C = a \cdot e^{q/R\Theta}, \qquad (2)$$

---

[1] *F. Kunze*, Mh. Chem. **78**, 280 (1948).

[2] *F. H. Constable*, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 355 (1925). — *E. Cremer*, Z. physik. Chem. (A) **144**, 231 (1929).

[3] *E. Cremer* und *G. M. Schwab*, Z. physik. Chem. (A) **144**, 243 (1929). — *G. M. Schwab*, Z. physik. Chem. (B) **5**, 406 (1929); Katalyse, S. 196ff. Berlin 1931.

d. h. die beiden Konstanten q und C ändern sich in *gleichem* Sinne. Wie weiter aus (1) ersichtlich, werden für $T = \Theta$ alle Werte $k = a$; d. h. für die jeweilige Herstellungstemperatur werden die Geschwindigkeiten an allen Katalysatoren *gleich* groß. Bemerkenswerterweise schneiden sich nun, wenn man die Werte $\log k$ für die erwähnte an verschiedenen Katalysatoren verlaufende Reaktion gegen $1/T$ aufträgt, die so erhaltenen Linien in einem Punkt, d. h. es läßt sich eine Temperatur extrapolieren, bei der alle k praktisch identisch werden.

Cremer und *Schwab* erklären diesen Zusammenhang zwischen q und C sowie die Temperatur eines gemeinsamen k-Wertes damit, daß bei allen verwendeten Katalysatoren die *Herstellungstemperatur gleich* gewesen sei und daß die Katalysatoroberflächen bei dieser Temperatur statistisches Gleichgewicht erreicht hätten. Dadurch sei die Anzahl der Zentren, an denen die Reaktion praktisch verläuft, festgelegt. Die für jeden Katalysator verschiedene Überschußenergie E seiner aktiven Atome, z. B. von Eckatomen, über seine normalen Atome, etwa innerhalb einer Gitterebene, bestimme dann das jeweils gefundene q, das sich zu: $q = q_h - (\lambda_a + E)$ ergibt, worin q_h die Aktivierungswärme der homogenen Reaktion, λ_a die Adsorptionswärme des Substrats am Katalysator bedeutet (Mittelwert).

Die verschiedene R. G. an verschiedenen Katalysatoren ist nach dieser Auffassung eine ausschließliche Wirkung des jeweiligen Katalysators und ist nur durch dessen Struktur, nicht aber durch irgendwelche Eigenschaften der reagierenden Molekel selbst bestimmt; denn von diesen tritt ja nur die Größe q_h auf. Obige Deutung kann demnach auch nur auf heterogen katalysierte Reaktionen angewendet werden. Das befriedigt jedoch insofern nicht, als ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den experimentellen Größen q und C auch an zahlreichen homogen katalysierten Reaktionen zu beobachten ist. Es soll daher versucht werden, eine allgemeine Deutung, wie sie vom Verfasser zunächst für die Beeinflussung homogener Katalysen versucht worden ist, zur Deutung der oben besprochenen Beziehung anzuwenden.

Macht man, wie das meistens geschieht, die einfachste Annahme, daß nämlich alle aktivierten Molekeln eines beliebigen homogen oder heterogen reagierenden Systems gleich rasch reagieren, so haben nach (1) alle reagierenden Molekeln praktisch die gleiche Energie q_0, wo q_0 den Mindestwert der Aktivierungsenergie bedeutet; denn die Zahl der energiereicheren Molekeln nimmt mit $e^{-q/RT}$, d. h. sehr rasch, mit q ab, weshalb sie zu vernachlässigen sind. Anders wird das aber, wenn die Reaktionswahrscheinlichkeit, d. h. die Konstante C, mit dem Energieinhalt zunimmt. Dann dürfen die Molekeln, deren Energie größer als q_0 ist, *nicht mehr* vernachlässigt werden und (1) ist — streng durch ein Integral — in erster Näherung durch eine Summenformel zu ersetzen nach

$$k = \sum k_i = \sum_{i=1\ldots\infty} c_i \cdot e^{-q_i/RT}; \qquad (3)$$

die experimentell ermittelten q und C stellen nun Summenwerte dar, gemittelt über alle Molekeln, die praktisch einen Beitrag zu k leisten. Ändert sich jetzt, aus irgendeinem Grund, nichts anderes als nur die *Anzahl* der in (3) zu summierenden Glieder, so ändern sich auch die experimentellen Werte q und C, aber nicht unabhängig voneinander, sondern so, daß eine charakteristische funktionelle Beziehung zwischen ihnen zu bestehen scheint. Eine Änderung der Zahl der in (3) zu summierenden Glieder wird aber zu einer in vielen Fällen naheliegenden, ja zwangläufigen Annahme, wenn man noch die Hypothese einführt, daß die Aktivierung ein Zustand ist, in dem jederzeit — auch nach beliebig kurzer Lebensdauer — *Desaktivierung*, in dem aber erst von einer gewissen *Mindestlebensdauer* an Reaktion eintreten kann. Dies entspricht auch dem Umstand, daß Desaktivierung — etwa durch Stoß — als *äußerer* Vorgang aufzufassen ist, dessen Eintritt von den inneren Koordinaten des aktivierten Komplexes unabhängig sein wird, während „Reaktion" ein *innerer* Vorgang innerhalb des Stoßkomplexes ist, zu dessen Zustandekommen eine endliche mittlere „Anlauf"- bzw. „Einstellungs"-Zeit als notwendig angenommen werden kann. In diesem Sinne entscheidet die mittlere Lebensdauer des aktivierten Zustandes über die Reaktionswahrscheinlichkeit einer angeregten Molekel. Diese ist jedenfalls um so größer, je *seltener* Aktivierung und Desaktivierung erfolgen. Bei der *homogenen* Katalyse ist daher die Stoßzahl bzw. -ausbeute, mit der Energie ausgetauscht wird, maßgebend; bei der *heterogenen* ist es dagegen die Geschwindigkeit, mit welcher die Substratmolekel Energie austauscht (sowohl mit ihresgleichen *als auch* mit dem Katalysator). Demnach wäre also die Ursache einer positiven Katalyse in einer gehemmten Energieübertragung in der Adsorptionsschicht zu suchen. Bei der homogenen Katalyse glauben wir den erwähnten Energieaustausch in demnächst[4] zu veröffentlichenden Versuchen bereits nachgewiesen zu haben, bei der heterogenen Katalyse wären entsprechende Versuche noch anzustellen. Eine lange Lebensdauer der Aktivierung führt zu hoher Reaktionsgeschwindigkeit, bei *niedrigen* Werten sowohl von q als auch von C, da dann die in (3) zu summierenden Glieder auch diejenigen mit kleinen q- und C-Werten umfassen; hierfür ist langsame Energieübertragung notwendig, und daher sollten solche Stoffe die besten *positiven* Katalysatoren sein, bei denen die Energieübertragung infolge ihres Baues, etwa wegen besonders wirksamer Störstellen, stark gehemmt ist. In diesem Sinne läßt sich verstehen, warum die heterogene Katalyse vorzüglich an solchen

[4] Erscheint in den Mh. Chem.

Punkten vor sich geht, wo durch Fremdatome oder irgendwelche andere Gitterstörungen der Energieaustausch erschwert ist.

Es ist nun leicht zu zeigen, daß (1) eine Folgerung aus der Th. w. E. Z. ist. Im Sinne dieser Theorie beruht ja die verschiedene Wirkung verschiedener heterogener Katalysatoren nur darauf, daß jeweils ein verschiedener Teil der gesamten in (3) dargestellten Summe wirksam ist, und dies führt direkt zu der Forderung, daß sich q und C — wenn überhaupt — *gleichsinnig* ändern. Bekanntlich bestimmt man q aus dem Temperaturkoeffizienten einer Reaktion. Daher besitzen in (3) die Glieder mit größerem q einen größeren T-Koeffizienten. Das bedeutet aber, daß mit steigender Versuchstemperatur der Anteil der höheren Energiezustände ständig zunimmt, bis es schließlich sogar gleichgültig werden kann, wieviele der niedrigen Energiezustände für k mitzuzählen sind, d. h. praktisch für alle Katalysatoren die gleiche Summe (3) wirksam wird. Bei Temperatursteigerung wäre also zu erwarten: a) allmähliche Erhöhung von q, b) Angleichung der Werte k für sämtliche Katalysatoren. An Stelle der von *Cremer* und *Schwab* geforderten Schar von Geraden, die sich in einem Punkt schneiden, erhält man allerdings eine Schar von etwas gekrümmten Kurven, die sich mit zunehmender Temperatur immer mehr nähern. Da die Krümmung im experimentell zugänglichen Temperaturbereich nur sehr schwach zu sein braucht, kann auf experimentellem Wege zwischen den beiden Theorien nicht entschieden werden (im vorliegenden Fall müßte die Krümmung tatsächlich unmerklich sein); denn der Schnittpunkt, bzw. der Berührungspunkt liegt bei einer so hohen Temperatur, daß die R. G. in seiner Nähe bereits unmeßbar groß ist. Die experimentellen Ergebnisse sprechen daher in gleicher Weise für die Th. w. E. Z. wie für die *Schwab-Cremer*sche Anschauung. Die erstere zeigt aber jedenfalls, daß man die Verschiedenheit der katalytischen Wirksamkeit nur noch auf eine sehr allgemeine Struktureigenschaft des Katalysators zurückzuführen braucht, so daß diesem nur noch eine auslösende oder auswählende Wirkung zukommt. Der eigentliche Reaktionsmechanismus bleibt dagegen unberührt. Wie an anderer Stelle gezeigt wird, ist auch bereits an einem homogenen System, nämlich der Hydrolyse der Monochloressigsäure,[4] eine der *Constable-Cremer*schen analoge Beziehung aufgezeigt worden.

Schließlich wird aber die Th. w. E. Z. noch durch eine weitere Erfahrung im Gebiet der heterogenen Reaktionen gestützt, für welche die *Schwab-Cremer*sche Annahme keine Erklärung bietet. Wird nämlich die Aktivierungsdauer so lang, daß *alle* aktivierten Molekeln abreagieren, dann muß die *Aktivierungsgeschwindigkeit* für die R. G. bestimmend werden, ähnlich wie es für den Übergang einer Homogenreaktion von erster Ordnung (hohe Drucke) in eine solche zweiter Ordnung bekannt ist. Eine heterogene Reaktion nullter Ordnung z. B. sollte also nach unseren

Anschauungen durch passenden *Wechsel des Katalysators* in eine solche gebrochener oder schließlich auch erster Ordnung übergehen können. Ein solcher Übergang ist von *R. Fricke* und *G. Wessing*[5] bei der Dehydratisierung tatsächlich beobachtet worden, wenn man von Aluminiumoxyd als Katalysator zu Berylliumoxyd übergeht.

Abschließend soll bemerkt werden, daß es keineswegs die Absicht des Verfassers ist, alle heterogenen Katalysen auf die oben geschilderte Art zu erklären, doch erscheint die Annahme kaum vermeidbar, daß grundsätzlich bei jeder Reaktion die Geschwindigkeit der Energieübertragung einen Einfluß haben kann, wenn er auch oftmals quantitativ durch andere, mehr chemische Einflüsse überdeckt wird. Nur wo solche nicht vorhanden sind, tritt die hier geschilderte physikalische Katalyse in den Vordergrund.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* sei für das fördernde Interesse an dieser Arbeit auch hier herzlichster Dank ausgesprochen.

---

[5] Z. Elektrochemie **49**, 274ff. (1943).

Potentiometrische Bestimmung der Carbonat-Alkalität.

Von

Y. Kauko und L. Komulainen.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Helsingfors.

(Eingelangt am 10. Nov. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 20. Nov. 1947.)

Bekanntlich werden Bicarbonat- und Carbonat-Kohlensäure leicht und genau titrimetrisch bestimmt.[1] Doch kommen Fälle vor, in denen die titrimetrische Methode versagt, wie z. B. bei Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren[2] oder bei einer Bicarbonatkonzentration $< 10^{-3}$ Mol/l.[3] Der erstgenannte Fall kann z. B. bei Pflanzenflüssigkeiten und bei einigen natürlichen Wässern vorkommen, der zweite in allen sehr weichen Wässern. In beiden Fällen ist es aber doch wichtig, den Carbonatgehalt oder die Carbonatalkalität zu bestimmen.

Im System: Base-Kohlensäure-Wasser bestehen folgende chemische Gleichgewichte:[4]

$$CO_{2\,Gas} \rightleftarrows CO_{2\,Lös}. \tag{1}$$

$$CO_{2\,Lös} + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3. \tag{2}$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-, \tag{3}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}. \tag{4}$$

Es kommt noch die Gleichung der Elektroneutralität der Lösung hinzu:

$$s^+ + \overline{H^+} = \overline{HCO_3^-} + 2\,\overline{CO_3^{2-}} + \overline{OH^-}. \tag{5}$$

---

[1] *F. P. Treadwell* und *W. D.*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Leipzig und Wien 1927.

[2] *V. Rodt*, Die Kohlensäurebestimmung in Moorwässern. Köth. Chemiker-Ztg. **44**, 469 (1920).

[3] *Aino Pekkarinen*, Über die Untersuchungen von kohlensäurehaltigen Wässern. Akad. Abhandlung. Helsinki 1945.

[4] *Y. Kauko*, Zur Kenntnis des Systems Base—Kohlensäure—Wasser in verdünnten Lösungen. Akad. Abhandlung Helsinki 1934.

Die Bezeichnungen wie: $\overline{H}^+$ stellen die Konzentrationen der entsprechenden Ionen dar. s^+ stellt die Äquivalentkonzentration der Kationen (außer $\overline{H}^+$), die den Hydroxylionen und Kohlensäureionen des Wassers laut Gl. (5) entsprechen, dar. s^+ wird als *Carbonatalkalität*[5] bezeichnet.

Durch Summieren der Gl. (1), (2) und (3), dann (1), (2), (3) und (4) erhalten wir:

$$CO_{2Gas} + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \text{ und} \tag{6}$$

$$CO_{2Gas} + H_2O \rightleftarrows 2\,H^+ + CO_3^{2-}. \tag{7}$$

Für diese Gleichgewichte gelten folgende Gleichungen:

$$\overline{\overline{H}^+} \cdot \overline{\overline{HCO_3}^-} = k_1 \cdot P; \quad k_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-8}. \tag{8}$$

$$\overline{\overline{H}^{+2}} \cdot \overline{\overline{CO_3}^{2-}} = k_2 \cdot P; \quad k_2 = 3{,}8 \cdot 10^{-10}{}^{5}, \tag{9}$$

wo k_1 und k_2 thermodynamische Gleichgewichtskonstanten bedeuten. Bezeichnungen wie: $\overline{H}^+$ stellen die Aktivitäten der chemischen Komponenten dar, P ist der Kohlensäuredruck (in at) der Lösung.

Bei den natürlichen Wässern haben wir gewöhnlich

$$5 \leqq p_H \leqq 8{,}4$$

und aus den Gl. (8) und (9) erhalten wir

$$\frac{\overline{CO_3}^{2-}}{\overline{HCO_3}^-} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{\overline{H}^+} \sim 10^{-3} \to 10^{-5}.$$

D. h. in dem Ausdruck (5) können wir $\overline{CO_3}^{2-}$ neben $\overline{HCO_3}^-$ außer acht lassen, falls $\overline{H}^+$ zwischen 10^{-5} und $10^{-8{,}4}$ liegt.

$\overline{OH}^-$ kann unter den gemachten Voraussetzungen höchstens $\sim 10^{-6}$ ausmachen, folglich kann auch diese Konzentration in Gl. (5) außer acht gelassen werden. Wir können also schreiben:

$$s^+ + \overline{H}^+ = \overline{HCO_3}^-. \tag{10}$$

Wenn nun für den Kohlensäuredruck der Flüssigkeit gilt:

$$1 \text{ at} \geqq P \geqq 3{,}10^{-4} \text{ at}, \text{ und außerdem } s^+ \text{ nicht zu}$$

klein ist, nämlich: $s^+ \geqq 10^{-3}$, so läßt sich leicht zeigen, daß

$$5 \leqq p_H \leqq 8{,}3.$$

Wir können also unter diesen Voraussetzungen sogar $\overline{H}^+$ neben s^+ vernachlässigen und schreiben:

$$s^+ \sim \overline{HCO_3}^-.$$

---

[5] *K. Buch*, Die Kohlensäurefaktoren I und II. Conseil perm. intern. p. l'exploration de la mer. Rapp. et proc. verb. **67** (1930).

Darauf beruht die titrimetrische Bestimmung der sogenannten Bicarbonatkohlensäure, die eigentlich die sogenannte Carbonatalkalität angibt.

Pekkarinen[3] hat nun gezeigt, daß bei kleineren s^+-Werten, d. h. wenn

$$s^+ < 10^{-3} \text{ Mol/l ist,}$$

s^+ nicht genügend genau titrimetrisch bestimmt werden kann. Sie schlägt für diesen Fall eine potentiometrische Methode zur Bestimmung der Carbonatalkalität vor.

Es gilt jetzt die Gl. (10), in die wir den Wert von $\overline{HCO_3^-}$ aus der Gl. (8) einsetzen, womit wir erhalten:

$$s^+ + \overline{H_2}^+ = \frac{k_1}{f_3} \cdot \frac{P}{\overline{H}^+}$$

oder:

$$s + \frac{\overline{H}^+}{f_1} = \frac{k_1}{f_3} \cdot \frac{P}{\overline{H}^+}. \tag{11}$$

$\overline{H}^+$ ist die Wasserstoffionenaktivität in der Lösung, f_1 und f_3 sind die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoff- bzw. der Bicarbonationen.

Der Kohlensäuredruck (P) und die Wasserstoffionenaktivität des Wassers lassen sich nach *Pekkarinen*[3] sehr genau experimentell bestimmen; f_1 und f_3 lassen sich mit genügender Genauigkeit abschätzen, so daß die Carbonatalkalität auf diese Weise bestimmt werden kann.

Der Druck der Kohlensäure des Systems ist von *Pekkarinen*[3] und *Komulainen*[6] bestimmt worden, wobei die Methode von *Pekkarinen* zur Bestimmung des p_H-Wertes in ungepufferten Bicarbonatlösungen zur Anwendung kam.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß mit Hilfe einer kleinen zirkulierenden Luftmenge der Kohlensäuredruck der zu untersuchenden Lösung auf eine bekannte Bicarbonatlösung übertragen wird. Nach dem Einstellen des Gleichgewichtes wird unter fortwährendem Durchleiten der CO_2-haltigen Luft das p_H der Bicarbonatlösung bestimmt und daraus der Kohlensäuredruck der zu untersuchenden Lösung berechnet. — Die p_H-Bestimmung der zu untersuchenden und ungepufferten Lösung kann nicht direkt ausgeführt werden. Wenn aber während der p_H-Messung Luft mit dem Kohlensäuredruck der Lösung durchgeleitet wird, kann der p_H-Wert in der ungepufferten Lösung doch sehr genau ermittelt werden. Die durch die Elektrode zuerst hervorgerufene Verschiebung in der Gleichgewichtslage des CO_2-Systems wird durch das Durchleiten der CO_2-haltigen Luft wieder hergestellt.

---

[6] *Lahja Komulainen*, Hiilihappoisten vesien käytännöllisestä tutkimisesta. Examensarbeit in der physikalisch-chemischen Studienrichtung der chem. Abteilung an der Technischen Hochschule in Finnland.

Der Ausdruck für die Alkalität:

$$s^+ + \frac{\overline{\overline{H}}^+}{f_1} = \frac{k_1}{f_3} \cdot \frac{P}{\overline{H}^+}$$

enthält die Größen k_1, f_1 und f_3, die in gewissem Ausmaß unsicher sind. *Pekkarinen*[3] führt nun die Bestimmung so aus, daß sie zwei Werte für den Kohlensäuredruck P_1 und P_2 nimmt und $\overline{\overline{H}}^+_{(1)}$ und $\overline{H}^+_{(2)}$ experimentell bestimmt. f_1 und f_3 bleiben dabei praktisch unverändert. Wenn die Werte für P und H^+ eingesetzt und die Gleichungen durcheinander dividiert werden, so erhalten wir:

$$\frac{s^+ + \frac{\overline{\overline{H}}^+_{(1)}}{f_1}}{s^+ + \frac{H^+_{(2)}}{f_1}} = \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{\overline{H}^+_{(2)}}{\overline{H}^+_{(1)}}.$$

Da nun P_1, P_2, $\overline{\overline{H}}^+_{(1)}$ und $\overline{H}^+_{(2)}$ experimentell ermittelt worden sind und da f_1 abgeschätzt werden kann, so läßt sich s^+ aus der Gleichung berechnen.

Komulainen,[6] die sich der Formel (11) bediente, hat die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoff- und Bicarbonationen (f_1, f_3) nach *Debye-Hückel*[7] berechnet, wobei sie die ionale Konzentration der untersuchten natürlichen Wässer teils aus der spezifischen Leitfähigkeit, teils aus dem Glührückstand des Wassers schätzungsweise ermittelt[8] hat. Sie hat außerdem gezeigt, daß in diesem Falle der mögliche Fehler in der Bestimmung der ionalen Konzentration des Wassers für den Aktivitätskoeffizienten vollkommen belanglos ist.

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß, abgesehen von einigen Versuchen, die einerseits titrimetrisch, anderseits aus P- und p_H-Bestimmungen berechneten Alkalitäten gut übereinstimmen. Die Übereinstimmung ist sehr gut auch bei der ionalen Konzentration 10^{-3}. *Pekkarinen*[3] hat die Genauigkeit der sogenannten potentiometrischen Alkalitätsbestimmung theoretisch abgeschätzt. Sie findet, daß die Genauigkeit dieser Methode nur bei den Konzentrationen 10^{-5} bis 10^{-4} genügend ist, daß sie aber schon bei der ionalen Konzentration 10^{-3} unzuverlässig ist. *Pekkarinen* hat ihre Abschätzung auf die Methode der Messung von zwei Kohlensäuredrucken angewandt, wobei die Unsicherheiten der Gleichgewichts-

---

[7] *D. A. MacInnes.* The Principles of Electrochemistry. New York 1939.

[8] *Pekkarinen* l. c., *J. C. Tresh* und *J. F. Beale*, The examination of waters and water supplies. London 1925. *C. S. Howard*, Determination of total dissolved solids in water analysis. Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. 5, 5 (1933). — *H. Gustafson* und *A. S. Behrmann*, Determination of total dissolved solids in Water by electrical conductivity. Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **11**, 355 (1939).

konstante und der Aktivitätskoeffizienten sich wegeliminieren, dafür aber die Meßfehler der doppelten Messungen mit hineingezogen werden. *Pekkarinen* nimmt weiter an, daß in dem ungünstigsten Falle die Meßfehler in gleichem Sinne wirken, welcher Umstand den Fehler des Endergebnisses sehr vergrößert. Die Gleichgewichtskonstanten k_1 und k_2 sind aber Resultate von recht vielen und verschiedenen Messungen, die sehr genau kritisch geprüft worden sind. Die Elimination der Konstante k_1 durch doppelte experimentelle Messungen läuft letzten Endes auf die

Tabelle 1.

Nr.	Temperatur des Wassers C	Säuregrad des Wassers p_H	Kohlensäuredruck (P_{CO_2} des Wassers (at)	Potentiometr. Alkalit Aeq/l	Wasserprobe cm³	Säureverbrauch $^1/_{10}$ HCl cm³	Titrim. Alkalit Aeq/l
1	24,5°	6,74	$3{,}56 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	100	0,28	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
2	24,5°	6,98	$1{,}26 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	100	0,28	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
3	24,0°	7,18	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
4	24,2°	7,12	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
5	24,6°	7,10	$1{,}39 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
6	25,0°	7,11	$1{,}32 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
7	17,2°	6,08	$4{,}79 \cdot 10^{-2}$	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	100	0,70	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$
8	18,1°	6,13	$4{,}48 \cdot 10^{-2}$	$9{,}1 \cdot 10^{-4}$	100	0,81	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$
9	23,0°	7,01	$2{,}55 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	100	0,30	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$
10	22,5°	4,98	$5{,}71 \cdot 10^{-2}$	—	100	0,05	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$
11	21,3°	7,07	$1{,}73 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
12	21,5°	5,21	$6{,}65 \cdot 10^{-2}$	—	100	0,05	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$
13	20,8°	6,48	$6{,}21 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	100	0,30	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$
14	19,2°	6,93	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	100	0,15	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
15	18,5°	7,26	$8{,}40 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	100	0,21	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
16	18,8°	6,99	$1{,}08 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	100	0,20	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
17	18,1°	6,85	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	100	0,18	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
18	18,6°	7,00	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	$15{,}3 \cdot 10^{-4}$	100	1,35	$13{,}5 \cdot 10^{-4}$
19	18,0°	6,82	$1{,}27 \cdot 10^{-2}$	$11{,}3 \cdot 10^{-4}$	100	1,10	$11{,}0 \cdot 10^{-4}$
20	18,9°	6,75	$3{,}30 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	100	0,28	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
21	16,5°	7,51	$2{,}77 \cdot 10^{-3}$	$17{,}9 \cdot 10^{-4}$	100	1,55	$15{,}5 \cdot 10^{-4}$
22	16,8°	7,50	$2{,}77 \cdot 10^{-3}$	$17{,}5 \cdot 10^{-4}$	100	1,55	$15{,}5 \cdot 10^{-4}$
23	15,5°	7,23	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	100	0,50	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
24	18,0°	6,85	$3{,}76 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	100	0,39	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
25	17,0°	7,31	$5{,}46 \cdot 10^{-3}$	$17{,}3 \cdot 10^{-4}$	100	1,72	$17{,}2 \cdot 10^{-4}$
26	15,1°	5,85	$4{,}62 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	100	0,08	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$
27	15,5°	6,77	$1{,}03 \cdot 10^{-2}$	$9{,}0 \cdot 10^{-4}$	100	0,82	$8{,}2 \cdot 10^{-4}$
28	15,5°	6,19	$8{,}22 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	100	0,18	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
29	15,8°	6,75	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$	$16{,}7 \cdot 10^{-4}$	100	1,75	$17{,}5 \cdot 10^{-4}$
30	14,8°	6,71	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$12{,}8 \cdot 10^{-4}$	100	1,95	$19{,}5 \cdot 10^{-4}$
31	13,2°	6,60	$8{,}77 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	100	0,55	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$

Bestimmung der Konstante aus. Der dabei entstandene Meßfehler ist sicherlich größer als der Fehler des äußerst sorgfältig gemessenen Wertes k_1.

In dieser Arbeit ist eben deshalb von den Doppelmessungen Abstand genommen und die Konstante k_1 angewandt worden. Und so ist auch bei der Konzentration 10^{-3} Mol/l eine gute Übereinstimmung der Carbonatalkalität einerseits titrimetrisch, anderseits mit Hilfe der p_H-Messung des Wassers unter einem bekannten CO_2-Drucke erzielt worden.

Es ist bereits betont worden, daß nach den Untersuchungen von *Pekkarinen*[3] der Meßbereich der Titration für $s^+ \geqq 10^{-3}$ und der potentiometrischen Methode für $s \leqq 10^{-3}$ ist. Die verhältnismäßig gute Übereinstimmung der Messungen auch auf dem Gebiete $s^+ = 10^{-3}$ zeigt, daß die potentiometrische Methode in der Form, wie wir sie hier benutzt haben, sehr gut anwendbar ist.

Es soll besonders betont werden, daß die hier ermittelte Alkalität (s^+) die Carbonatalkalität ist, die durch die Gleichung

$$s^+ + \overline{H}^+ = \overline{HCO_3}^- + 2\,\overline{CO_3}^{2-} + \overline{OH}^-$$

definiert wird. Bei Anwesenheit anderer schwacher Säuren, deren $K_2 \sim 10^{-7}$ ist, und die also in der Stärke der Bicarbonatsäure entsprechen, wird nur die Carbonatalkalität bestimmt. Doch wird dabei angenommen, daß die Wasserstoffionenkonzentration den Carbonat- und Hydroxylionen zugehört, weil ja die Verteilung der positiven Ionen zwischen den negativen vollkommen willkürlich und belanglos in der Lösung ist. Es soll weiter betont werden, daß es in der Natur der Sache liegt, daß der bei der Alkalitätsbestimmung angewandte Kohlensäuredruck gleich demjenigen der zu untersuchenden Flüssigkeit sein muß, weil, wenn die Flüssigkeit Salze anderer schwachen Säuren enthält, das Meßergebnis zu hoch oder zu tief ausfallen kann. Umgekehrt läßt sich die Anwesenheit anderer schwachen Säuren daran erkennen, daß die Carbonatalkalität bei der Anwendung großer Kohlensäuredrucke höher als diejenige bei dem Kohlensäuredruck der Flüssigkeit ausfällt. Die titrimetrische Methode gibt in diesem Falle vollkommen irreführende Werte (*Rodt*[2]).

Falls es sich um die Untersuchung der natürlichen Wässer handelt, so steht uns genügend Versuchswasser zur Verfügung. Sollte aber die Carbonatalkalität neben Salzen anderer schwachen Säuren im Blute oder in Pflanzenflüssigkeiten bestimmt werden, so haben *Kauko*, *Mantere* und *Knappsberg*[9, 10] Methoden ausgearbeitet, bei denen der p_H-Wert

---

[9] *Y. Kauko* und *V. Mantere*, Die Bestimmung des Kohlensäuredruckes in kleinen Mengen von kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten. Z. analyt. Chem. **107**, 81 (1936).

[10] *Y. Kauko* und *L. Knappsberg*, Eine Methode zur Bestimmung der Carbonatalkalität der Pflanzen. Suomen Kemistilehti B. **10**, 3 (1937).

ebenso wie der Kohlensäuredruck in kleinen Mengen der Lösungen bestimmt werden können.

Zusammenfassung.

1. Die Carbonatalkalität der kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten kann titrimetrisch nicht bestimmt werden, wenn die Alkalität $s < 10^{-3}$ Mol/l oder wenn die Flüssigkeit Salze schwacher Säuren enthält.

2. In diesen Fällen kann die Carbonatalkalität potentiometrisch mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

a) Der p_H-Wert der Flüssigkeit wird so bestimmt, daß eine kleine indifferente Gasmenge sich mit der Kohlensäure der Flüssigkeit ins Gleichgewicht setzt und daß dann dieses Gas während der p_H-Messung in der Flüssigkeit über die Elektrode geleitet wird.

b) Der Kohlensäuredruck der Flüssigkeit ermittelt sich nun so, daß die oben hergestellte Gasmischung durch eine verdünnte bekannte Bicarbonatlösung geleitet und das p_H dieser Lösung bestimmt wird. Daraus berechnet sich der Kohlensäuredruck der Gasmischung bzw. der Flüssigkeit.

d) Aus den p_H- und P-Werten der Flüssigkeit wird dann die Carbonatalkalität berechnet.

Über den Einfluß der Kristallitlänge auf die Röntgen-Interferenzen der Polyamide.

Von

L. G. Wallner.

Aus der Abt. Prof. Dr. *K. Heß* des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Chemie.[1]

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Nov. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 20. Nov. 1947.)

Einleitung.

Nach den Strukturuntersuchungen an Polyamiden durch *C. S. Fuller* und Mitarbeiter,[2] *R. Brill*,[3,4] *K. Heß* und *H. Kiessig*,[5] ferner unter Hinweis auf die vorläufige Mitteilung des Verfassers,[6] sollen hier einige überraschende Interferenzeffekte in den Meridian- und Äquatorreflexen der Poly-ε-Aminocapronsäure (εA)[6a] ihre Klärung finden.

Zunächst zeigt das Verhalten der Äquatorreflexe eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Art der thermischen Vorbehandlung der εA-Fasern. Dagegen hängen die Lagen der Meridianreflexe nicht nur von der thermischen Vorbehandlung ab, sondern es ergeben sich auch in einem bestimmten Diagramm aus den Reflexen (002) bis (0014) verschiedene Werte der Faserperiode a_3.

Die detailliertere Untersuchung, besonders des letzteren Effektes, erwies sich wertvoll zum Studium von unter verschiedenen Umständen

---

[1] Derzeitige Anschrift des Verfassers: Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chem. Industrie. Wien XVII, Rosensteingasse 79. Die Arbeit wurde 1944 durchgeführt. Herrn Prof. Dr. *K. Heß* spreche ich für die Aufnahme in sein Institut meinen verbindlichen Dank aus.

[2] *C. S. Fuller, W. O. Baker* und *N. R. Pape*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3275 (1940).

[3] Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 61 (1944).

[4] J. prakt. Chem. **161**, 49 (1942).

[5] Z. physik. Chem. **193**, 196 (1944).

[6] *L. G. Wallner*, Mh. Chem. **79**, 87 (1948).

[6a] In der vorl. Mitt. als *ωA* bezeichnet.

getemperten und auskühlenden Fasern und führte zu einer neuen Methode der Bestimmung der Kristallitlänge, in bester Übereinstimmung mit den von *K. Heß* und *H. Kiessig*[5] gefundenen Werten der langen Perioden.

1. Herstellung der Präparate.

Untersucht wurden Fasern,[7] welche im fabrikationsmäßigen Gang als Kondensat der ω-Aminocapronsäure $NH_2(CH_2)_5COOH$ versponnen wurden. Die Diagramme derartiger Fasern werden wesentlich schärfer, wenn man diese vorher tempert. Hierzu wurden die mit Federn gespannten Faserbündel in evakuierten Glasröhren abgeschmolzen und diese dann im Ölbad auf 200° C erhitzt. Nach halbstündigem Tempern wurde die Heizung des Bades langsam herabgesetzt, so daß die Fasern etwa im Verlauf von 8 Stunden auskühlten. Die Röntgendiagramme derart behandelter Fasern zeigten die schärfsten Reflexe, ließen sich am besten ausmessen und erwiesen sich am günstigsten zur Ermittlung der Elementarzelle der Poly-ε-Aminocapronsäure (εA). Vergleichsweise wurden auch Fasern hergestellt, welche nach halbstündigem Tempern bei 200° rasch in Wasser abgeschreckt wurden. Im folgenden werden die drei Fasertypen bezeichnet mit den Symbolen:

εA-n ..... normal fabrikationsmäßig hergestellt.
εA-2001 ... nach dem Tempern langsam innerhalb 8 Stunden auskühlend.
εA-200s ... nach dem Tempern schnell abgeschreckt.

2. Aufnahmetechnik.

Von sämtlichen besprochenen Fasertypen wurden Interferenzaufnahmen mit Ni-gefilteter Cu-Kα-Strahlung ($\lambda = 1{,}54$ Å) hergestellt. Die Auswertung stützte sich somit auf folgende Diagrammtypen:[8]

a) Aufnahmen mit evakuierter Faserkamera, Abstand Präparat-Film 60 mm.

b) Um die höher indizierten Äquator- und Schichtlinienreflexe auswerten zu können, wurden auch Diagramme mit der Zylinderkamera hergestellt.

c) Zur eindeutigen Festlegung des sonderbaren Verhaltens der Meridianreflexe erwies sich eine andere Experimentaltechnik nötig. Die Faserbündel wurden hierzu in einer Zylinderkamera so justiert, daß sie in einer senkrecht zur Kameraachse liegenden Ebene verschwenkt werden konnten, man bezeichnet die so gewonnenen Aufnahmen daher am besten als

[7] Die Fasern wurden uns damals vom I. G.-Farben-Werk Wolfen zur Verfügung gestellt.

[8] Das interessante Aufnahmematerial ist mir leider durch die Kriegsereignisse verlorengegangen, damit auch wertvolle Meßergebnisse.

Schichtlinien-Schwenkaufnahmen oder kurz Schwenkdiagramme. Die Meridianreflexe derselben liegen dann dort, wo auf den normalen Faserdiagrammen die Äquatorreflexe erscheinen. Infolge senkrechten Einfalls des Interferenzstrahles auf den Film und gleichbleibender Entfernung der Reflexe vom Präparat ist ihre Intensität nur noch vom Winkel Θ abhängig (vgl. Abb. 2). Durch Verschwenken des Bündels um $\vartheta_{00h_3}/2$ gegen die Normale zum Primärstrahl kann man dann Aufnahmen herstellen, bei welchen die Reflexe (002) bis (0014) in Reflexionsstellung liegen, d. h. die Dichtemaxima der Orientierungsfunktion auf den Reflexionskreis fallen. Dadurch ist eine sorgfältige Abtastung sämtlicher Meridianreflexe nicht nur ihrem Glanzwinkel, sondern auch ihrer Intensität nach möglich. Die Kontrolle der Ausmessung erfolgte durch Vergleich mit den Reflexen von Aluminiumstaub, welcher in möglichst fein verteilter homogener Form auf die Fasern gebracht wurde.

d) Endlich wurden auch Walzpräparate hergestellt, welche sich verhältnismäßig gut zur Herstellung von Goniometeraufnahmen eigneten, wenn sie nach möglichst guter Verstreckung und Orientierung gewalzt, unter starker Spannung getempert und dann langsam auskühlen gelassen wurden.

e) Die Meridianreflexe der langen Perioden wurden mit einer Vakuumkamera nach *H. Kiessig*[9] (Abstand Präparat-Film 412 mm) aufgenommen.

3. Das qualitative Verhalten der Reflexe.

Rein qualitativ war auf den Diagrammen der verschiedenartig behandelten Fasertypen etwa folgendes zu beobachten: Der Temperungsprozeß in Verbindung mit langsamer Auskühlung bewirkt nicht nur eine wesentliche Verschärfung der Reflexe, sondern auch ein Hervortreten vieler höher indizierter Reflexe. Gleichzeitig schnüren sich die Reflexe der langen Perioden unter Vergrößerung derselben entlang der Schichtlinie zusammen. Daraus ist zu schließen, daß das Tempern unter Spannung nicht nur eine Verbesserung des Gitters, sondern auch ein Wachsen der Länge und des Querschnittes der kristallinen Bereiche zur Folge haben muß. Letzteres wird besonders durch die Verschärfung der Meridian-, ersteres durch die Verschärfung der Äquatorreflexe nahegelegt.

4. Die quantitativen Ergebnisse.

α) *Äquatorreflexe.* Zunächst führen die $\sin\vartheta/2$-Werte der Äquatorreflexe auf die Absolutbeträge der Vektoren $h_1\,\mathfrak{b}_1 + h_2\,\mathfrak{b}_2$ des reziproken Gitters. Als Anhaltspunkt für die Indizierung diente die schon von *Brill*[3] vorgenommene, welche durch unsere Goniometeraufnahmen nachher auch bestätigt wurde. Es ließen sich alle Reflexe des Äquators in das

[9] Kolloid-Z. 98, 213 (1942).

derart aufgespannte Netz der reziproken Gitterpunkte einordnen, bis auf einige sehr schwache, innerhalb von $(\bar{1}10)$ liegende Reflexe, welche eine Vergrößerung der Zellendimensionen nötig gemacht hätten. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß manche Ketten nicht in ihrer gittermäßigen Lage einfrieren, sondern so, daß sich gleiche Kettenstellungen erst nach drei Netzebenenabständen $d_{(200)}$ bzw. $d_{(020)}$ wiederfinden. Wenn derartige Gebiete mitunter in der Faser vorkommen, müßte das ebenfalls die verschwommenen Reflexe innerhalb von $(\bar{1}10)$ zur Folge haben, was eine starke Stütze für die unten erwähnte Theorie der „parakristallinen" Netze darstellt.

β) Schichtlinienreflexe. Da es sich bei εA um ein monoklines Gitter handelt, ließen sich zu Indizierung derselben mit Vorteil die Netze von *Bernal*[10] verwenden. Anderseits wurden auch die Absolutbeträge der Vektoren des reziproken Gitters und ihre Winkel ϱ_P gegen die Faserachse a_3 aus der Lage der Reflexe in den Diagrammen berechnet. So ließen sich auch die reziproken Vektoren der Schichtlinienreflexe einigermaßen in das schon mit Hilfe der Äquatorreflexe gewonnene Netz einordnen, womit die Schichtlinienreflexe indiziert waren.

γ) Meridianreflexe. Die Ausmessung und Auswertung derselben nach der *Bragg*schen Gleichung führte auf folgende Werte der Faserperiode a_3:

Tabelle 1.

Reflex (Ind.)	εA-n		εA-2001	
	$\sin \vartheta/2$	a_3 (Å)	$\sin \vartheta/2$	a_3 (Å)
(002)	0,0953	16,13	0,0917	16,8
(004)	0,1836	16,8	0,1812	17,0
(006)	abhanden		0,270	17,1
(0010)	gekommen		0,448	17,2
(0012)			0,568	16,25

Demnach würde also jede Ordnung einen anderen Wert der Faserperiode a_3 ergeben, wobei sich noch starke Unterschiede für die unbehandelten und getemperten Fasern zeigen. Dieses Verhalten ist zunächst derart unverständlich, daß ich mir die auf Grund der normalen C—C-, C—N- und N-CO-Abstände und ihrer Valenzwinkel sich zu 17,08 Å ergebende ideale Faserperiode a_3 ausrechnete (vgl. Abb. 1).

δ) Lange Perioden. Die Untersuchung derselben mit einer Vakuumkamera nach *H. Kiessig* (Abstand Präparat-Film 412 mm) ergab für:

εA-*n* ..... 65 Å
εA-2001 ..... 88 Å.

[10] *J. D. Bernal*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **113**, 117 (1926).

Betrachtet man diese Vergrößerung wie auch die Verschärfung der Meridianreflexe beim Tempern als Folge einer Verlängerung der Kristallite, so könnte man die verschiedenen Werte der Faserperiode damit in Verbindung bringen, eine erste Vermutung, die sich nachher gut bestätigt hat.

ε) Problematik der Elementarzelle. Nimmt man zunächst die Faserperiode von 17,08 Å als reell an, so führt die Auswertung der Äquatorreflexe, welche a_1 und a_2 bestimmen, auf die unten im Vergleich mit *Brill*[3] angegebenen Abmessungen der Elementarzelle und der Hauptnetzebenenabstände $d_{(200)}$ und $d_{(020)}$.

	εA-2001	Brill
$d_{(200)}$(Å)	4,38	4,38
$d_{(020)}$	3,72	3,77
a_1	9,45	9,66 (*a*)
a_2	8,02	8,32 (*c*)
a_3	17,08	17,2 (*b*)
α_3	68	65

Beim Vergleich wird eine schwere, nicht mehr durch Ausmeßfehler zu erklärende Diskrepanz erkennbar. Es konnte aber festgestellt werden, daß die a_1-, a_2- und α_3-Werte der Fasertypen εA-*n* und εA-200s auch in der Nähe der *Brill*schen Werte liegen. Demnach dürfte auch *Brill* bei seinen Versuchen Fasern verwendet haben, die aus der Schmelze rasch auskühlten. Das zeigt, daß das Netz der Polyamidketten weitgehend von der thermischen Vorbehandlung und Verstreckung abhängig ist.

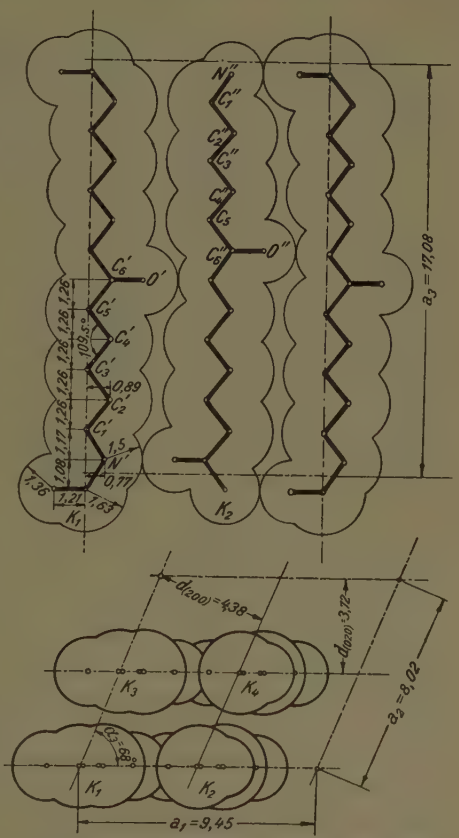


Abb. 1. Elementarzelle der Poly-ε-Aminocapronsäure mit Anordnung der 4 zur Zelle gehörigen Kettenmoleküle; die übrigen Ketten sind nur angedeutet. Die angegebenen Zellendimensionen sind nur für εA-Fasern gültig, welche nach dem Tempern bei 200° C langsam unter Spannung auskühlten. Bei rascher Auskühlung ohne Spannung dürften die Ketten mehr oder weniger gegeneinander verdreht sein, während die Netzebenenabstände $d_{(020)}$ und damit auch a_2 größer wird, α_3 aber von 68° auf 65° abnimmt.

Qualitativ liegen die Verhältnisse etwa so, daß die Ketten bei sehr langsamer Auskühlung unter stärkerer Spannung am dichtesten zusammenrücken, wobei der Gitterbau am besten durchgebildet sein dürfte und α_3 einen Wert von 68° annimmt.

Rasches Auskühlen unter geringer Spannung hat ein lockereres Netz zur Folge, wobei α_3 auf 65° abnimmt, sich das Gitter also mehr und mehr der hexagonalen Symmetrie nähert, die aber bei εA selbst nie erreicht wird.

Offensichtlich wäre es eine dankbare Aufgabe, die Veränderungen der Lage der Reflexe bei verschiedenen Behandlungsmethoden näher zu untersuchen und zwar nicht nur bei Polyamiden, sondern auch bei einer Reihe von anderen Hochpolymeren. Vielleicht käme man dann doch einmal zu einer Bestätigung der Auffassung, daß die Gitter der Hochpolymeren nicht irgend welche starren Gebilde sind, sondern daß sie mehr oder weniger von der Art ihres biologischen Entstehens bei natürlichen Hochpolymeren, von der Führung des Koagulations- und Verstreckungsprozesses bei Regeneratfasern und von der thermischen Vorbehandlung bei Fasern aus dem Schmelzfluß, abhängen könnten. Die Polyamide geben ein Schulbeispiel für die Abhängigkeit des Gitters von der thermischen Vorbehandlung. Doch zeigt dieses Gitter, wie auch das aller anderen Hochpolymeren eine nur geringe Anzahl von Reflexen (33 gut indizierte Reflexe von εA) im Gegensatz zu den Diagrammen von Atom- und Molekülkristallen mit Hunderten von Reflexen. Hervorstechend ist dabei der rasche Abfall der Intensität von Reflexen zunehmenden Glanzwinkels bzw. höherer Indizierung. Gerade dieses Verhalten erinnert stark an den Einfluß des Temperaturfaktors. In Verbindung mit den inneren Reflexen erhebt sich hier die Frage, ob es sich bei den sogenannten „*Gittern*" der Hochpolymeren nicht überhaupt nur um „*parakristalline*" Netze ihrer Kettenmoleküle handelt, bei welchen diese noch irgendwie gegeneinander verschoben und verdreht angenommen werden können. Führen die Röntgeninterferenzen derartiger Strukturen nicht eben zu dem, was uns in den Faserdiagrammen der Hochpolymeren entgegentritt? Dieses Problem sollte einmal mathematisch diskutiert werden. Die hier angeschnittene Problematik drängt sich auch auf, wenn man sich längere Zeit mit der elektronenoptischen Morphologie von Hochpolymeren beschäftigt.[11,12]

5. Begründung des Verhaltens der Meridianreflexe.

In den folgenden Berechnungen wurden soweit als möglich die Bezeichnungen von *Laue*[13] eingehalten. Es bedeuten:

a_e ..... Elektronenradius,

$\mathfrak{s}_0\,\mathfrak{s}$ ..... Einheitsvektoren in Richtung des einfallenden und reflektierten Strahles,

[11] *L. Wallner*, Melliand Textilber. **23**, 158, 211, 261 (1942).

[12] *E. Franz, E. Schiebold* und *L. Wallner*, Beih. z. Z. „Die Chemie" S. 114 (1943).

[13] Röntgenstrahl-Interferenzen, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1942.

ϑ $\vartheta/2$ ..... Abbeugungs- und Glanzwinkel,
$\mathfrak{a}_1\ \mathfrak{a}_2\ \mathfrak{a}_3$ .... Identitätsperioden des Raumgitters,
$M_1\ M_2\ M_3$. Zahl der in Richtung von $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ interferierenden Elementarzellen,
$b_1\ b_2\ b_3$ .... Translationen des reziproken Gitters,
$h_1\ h_2\ h_3$ .... Indizes einer Interferenz,
$\delta_1^{(i)}\ \delta_2^{(i)}\ \delta_3^{(i)}$ Parameter des i-ten Atoms der Zelle,
$f_i\ f_O\ f_C\ f_N$ .. Allgemeine und besondere Atomformfaktoren des O-, C- und N-Atoms,
$F\ |F|^2$ ..... Strukturamplitude und Strukturfaktor,
$|G|^2$ ..... Gitterfaktor,
$I_0\ I$ ..... Intensität der einfallenden und reflektierten Strahlung.

Befindet sich ein streuendes Volumen mit der Elektronendichte $\varrho(\mathfrak{r})$ im Primärstrahlbündel, so liefert die kinematische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen folgenden Ausdruck für die Richtungsabhängigkeit der Intensität I oder $I(\sin\vartheta/2)$ in großer Entfernung vom Streuvolumen

$$I(\sin\vartheta/2) = \frac{a_e^2}{R^2}\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\left|\int \varrho(\mathfrak{r})\,.\,e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda}\mathfrak{r}\right)}\,dv\right|^2 \qquad (1)$$

wobei sich die Integration über das ganze streuende Volumen zu erstrecken hat. Im Falle eines einzelnen Kristalliten wird nun

$$\varrho(\mathfrak{r}+m_1\mathfrak{a}_1+m_2\mathfrak{a}_2+m_3\mathfrak{a}_3)=\varrho(\mathfrak{r}),$$

wenn sich $\mathfrak{r}$ nur über eine Elementarzelle erstreckt. Damit folgt weiter

$$I(\sin\vartheta/2) = \frac{a_e^2}{R^2}\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\left|\underbrace{\int \varrho(\mathfrak{r})\,.\,e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda}\mathfrak{r}\right)}\,dv}_{F}\right.$$
$$\left.\underbrace{\sum_0^{M_1-1}\sum_0^{M_2-1}\sum_0^{M_3-1} e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda}[m_1\mathfrak{a}_1+m_2\mathfrak{a}_2+m_3\mathfrak{a}_3]\right)}}_{G}\right|^2 \qquad (2)$$

wobei man den ersten Faktor als Struktur- und den zweiten als Gitteramplitude bzw. die Quadrate ihrer Absolutbeträge als Struktur- und Gitterfaktor bezeichnet. Für die in unserem Falle allein interessierenden Meridianreflexe wird:

$$|G|^2 = M_1^2 M_2^2\left|\sum e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda}m_3\mathfrak{a}_3\right)}\right|^2 = M_1^2 M_2^2\,\frac{\sin^2\pi M_3\left(\frac{2a_3\sin\vartheta/2}{\lambda}\right)}{\sin^2\pi\left(\frac{2a_3\sin\vartheta/2}{\lambda}\right)}. \qquad (3)$$

Mit $\mathfrak{r}=\mathfrak{r}_i+\mathfrak{r}_{ei}$ kann der Strukturfaktor noch weiter zerlegt werden gemäß

$$|F|^2 = \left| \sum e^{2\pi i \left(\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda} \mathfrak{r}_i\right)} \int \varrho\,(\mathfrak{r}_i + \mathfrak{r}_{ei}) \cdot e^{2\pi i \left(\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda} \mathfrak{r}_{ei}\right)} dv \right|^2 \tag{4}$$

Hier wird das über die Elektronenhülle der einzelnen Atome sich erstreckende Integral als Atomformfaktor bezeichnet. Damit erhält man

$$|F|^2 = \left| \sum f_i\, e^{2\pi i \left(\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda} \mathfrak{r}^{(i)}\right)} \right|^2 = \left| \sum f_i\, e^{2\pi i \left(\frac{2\,a_3 \sin\vartheta/2}{\lambda} \delta_3^{(i)}\right)} \right|^2 \tag{5}$$

Nimmt man $\frac{1+\cos^2\vartheta/2}{2}$ als langsam veränderlich gegenüber $|F|^2 \cdot |G|^2$ an, so liegen die Maxima der Interferenzfunktion dort, wo $F^2 \cdot G^2$ ein Maximum besitzt, also

$$\frac{d|F|^2}{d(\sin\vartheta/2)} \cdot |G|^2 + \frac{d|G|^2}{d(\sin\vartheta/2)} \cdot |F|^2 = 0 \tag{6}$$

wird. Die Maxima der Interferenzfunktion sind also nur dann mit jenen des Gitterfaktors identisch, wenn der Strukturfaktor in der Nähe der Hauptmaxima des Gitterfaktors als langsam veränderlich gegenüber demselben betrachtet werden kann. Man erhält die Intensitätsmaxima dann tatsächlich in jenen Richtungen von $\mathfrak{s}$, für welche die *Laue*-Bedingung $\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda}\,\mathfrak{a}_3 = h_3$ oder in der *Ewald*schen Schreibweise die Relation $\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_0 + \lambda\,\mathfrak{h}$ erfüllt ist. Eine eventuelle Verschiebung der Maxima von $|F|^2 \cdot |G|^2$ gegenüber jenen von $|G|^2$ wird aber um so größer sein, je größer $\frac{d|F|^2}{d(\sin\vartheta/2)}$ in der Nähe der Hauptmaxima des Gitterfaktors wird. Dabei werden für positive oder negative Werte von $\frac{d\,F^2}{d(\sin\vartheta/2)}$ die Maxima der Interferenzfunktion nach größeren oder kleineren Werten von $\sin\vartheta/2$ verschoben. Rechnet man nun mit diesen $\sin\vartheta/2$-Werten die Netzebenenabstände nach der *Bragg*schen Gleichung $a_3 = \frac{\lambda\,h_3}{2 \cdot \sin\vartheta/2}$, so ist klar, daß diese entweder zu klein oder zu groß ausfallen, je nachdem der eine oder der andere Fall eintritt. Bei allen bisherigen Methoden der Teilchengrößenbestimmung wie auch bei der Berechnung der *Lorentz*-Faktoren wurde in der Regel die Voraussetzung gemacht, daß der Strukturfaktor in der Nähe der Hauptmaxima des Gitterfaktors diesem gegenüber langsam veränderlich ist. Je größer die Zahl der interferierenden Zellen ist, um so besser wird diese Voraussetzung meist auch erfüllt sein. Anders liegen die Verhältnisse bei den Polyamiden, da infolge der langen Perioden von 65 und 88 Å höchstens 3 bis 5 in Richtung von $\mathfrak{a}_3$ interferierende Zellen vorliegen können, der Gitterfaktor also noch nicht rasch veränderlich ist. Hierzu kommt noch, daß der Strukturfaktor infolge der Unterperioden der C—C-, C—N- und N– CO-Abstände in den einzelnen Zellen einen bis zum Reflex (0014) stark veränderlichen Verlauf nehmen könnte. Die Bedingungen zum Auftreten von Verschiebungen der Maxima von I gegenüber jenen von $|G|^2$ wären also günstig.

Solange die Divergenz des einfallenden Strahlenbündels klein ist gegenüber dem Öffnungswinkel, in welchem die Interferenzfunktion merkliche Werte hat, wird nun diese allein den Intensitätsverlauf in den Reflexen bestimmen. Diese Bedingung war bei unseren Aufnahmen immer erfüllt und dürfte bei den verwaschenen Reflexen von Hochpolymeren wohl in der Regel erfüllt sein. Bei vielen, entsprechend der Orientierungsfunktion verteilten Kristalliten in der Faser bzw. im streuenden Faserbündel wird die Intensitätsverteilung im Interferenzfleck noch von der Ausdehnung des streuenden Volumens und von der Orientierungsfunktion abhängen. Die Lage der Intensitätsmaxima wird dagegen auch hier dieselbe bleiben wie für einzelne Kristallite, wenn man vom Einfluß der Absorption absehen kann. Es wurden deshalb die Durchmesser der bestrahlten Faserbündel stets unter der Halbwertsbreite der εA, und zwar auf etwa 0,3 bis 0,5 mm gehalten, während sich diese mit Hilfe der *Jönsson*schen Tabellen[14] zu 0,9 mm ergibt. Die Bedingungen zur Vermeidung merklicher Verschiebungen der Intensitätsmaxima durch Absorption waren daher experimentell erfüllt. Berücksichtigt man nun, daß alle Z-Kristallite des streuenden Volumens V zur Intensität eines Reflexes beitragen, wobei entsprechend der Orientierungsfunktion $f(\Phi)$ etwa

$$C_0 Z f(\Theta - \vartheta/2) = C_0 \frac{V}{M_1 M_2 M_3 (a_1 [a_2 a_3])} f(\Theta - \vartheta/2) \qquad (7)$$

Kristallite (Micellen) auf das Streuintervall des Reflexionskreises fallen (vgl. Abb. 2), so erhält man die angenäherte Intensitätsverteilung der Reflexe

$$I = C_0 \frac{V}{M_1 M_2 M_3 (a_1 [a_2 a_3])} \frac{a_e^2}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta/2}{2} f(\Theta - \vartheta/2) \cdot |F|^2 \cdot |G|^2 =$$

$$= C \cdot \frac{(1 + \cos \vartheta/2) \cdot f(\Theta - \vartheta/2) \cdot |F|^2 \cdot |G|^2}{M_1 M_2 M_3} \qquad (8)$$

Nachfolgend wird diese Formel zur Diskussion der Abweichung der Meridianreflexe von ihrer idealen Lage herangezogen.

6. Der Gitterfaktor.

Gl. (2) zeigt, daß die Maxima des Gitterfaktors dort liegen, wo die Bedingung $\frac{2 a_3 \sin \vartheta/2}{\lambda} = h_3$ (h_3 ganzzahlig) erfüllt ist. Mit der ideellen Faserperiode von 17,08 Å ergeben sich also die in Tab. 2 angeführten $\sin \vartheta/2$-Werte für die Lage der Hauptmaxima des Gitterfaktors.

---

[14] *A. Jönsson*, Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption. Diss. Uppsala 1928. Vgl. die Kurven bei *Laue* loc. cit. 13.

Diese $\sin \vartheta/2$-Werte müßte man also aus den Diagrammen erhalten, wenn die Maxima der Reflexe mit jenen des Gitterfaktors zusammenfallen würden. Daß dies aber nicht der Fall ist, zeigt Tab. 1. Für den wirklichen Intensitätsverlauf ist nun der reduzierte Gitterfaktor $\frac{G(M_3)^2}{M_3}$

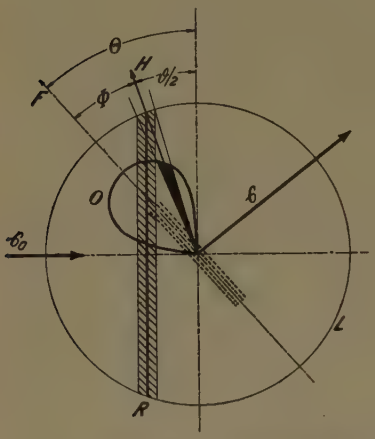


Abb. 2. Einfluß der Orientierung des Faserbündels gegenüber dem Primärstrahl auf die Intensität der Meridianreflexe, studiert auf der Lagekugel L.
F Achse des Faserbündels; Θ Winkel des Faserbündels mit der Normalen zu $\hat{s}_0$; H Netzebenennormale; R Reflexionskreis; $\hat{s}$, $\hat{s}_0$ Einheitsvektoren des einfallenden und reflektierten Strahles; $\vartheta/2$ Glanzwinkel. Man erhält maximale Intensität des Reflexes, wenn $\Phi = \Theta - \vartheta/2 = 0$ bzw. $\Theta = \vartheta/2$ wird, also das Maximum der Orientierungsfunktion 0 auf den Reflexionskreis fällt.

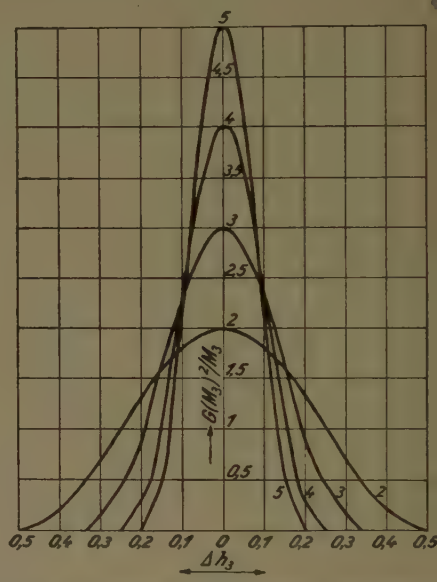


Abb. 3. Verlauf des den wirklichen Intensitätsverhältnissen Rechnung tragenden reduzierten Gitterfaktors $\frac{G(H_3)^2}{M_3}$ in der Nähe der ganzen Ordnung h_3.

maßgebend. In der Nähe aller ganzzahligen h_3 nimmt er den aus Abb. 3 zu ersehenden Verlauf, wenn 2, 3, 4 und 5 Zellen interferieren.

Tabelle 2.

$(00h_3)$	$\sin \vartheta/2$
(002)	0,0902
(004)	0,1803
(006)	0,2704
(008)	0,3605
(0010)	0,451
(0012)	0,541
(0014)	0,6315

7. Raummodell und Strukturfaktor der εA.

Der Berechnung des Strukturfaktors wird das aus Abb. 1 zu ersehende Raummodell der εA zugrunde gelegt.[15] Die Kernabstände und Valenzwinkel dieses Modells wurden einmal ebenfalls röntgenographisch, jedoch an niedermolekularen organischen Kristallen gefunden. Die Einzelkette besitzt eine Schrau-

[15] *W. Broser, K. Goldstein* und *H. E. Krüger*, Kolloid-Z. **106**, 187 (1944).

benachse und bei strengster Gittersymmetrie wäre diese Anordnung mit der Raumgruppe C_2—P 2_1 verträglich. Die Parameter der C—C-, C—N- und N—CO-Abstände werden, wie folgt, bezeichnet:

$$\begin{aligned} \text{C—C} \;\ldots\; \delta_{CC} &= 0{,}0737 \\ \text{OC—N} \;\ldots\; \delta_{ON} &= 0{,}0632 \\ \text{C—N} \;\ldots\; \delta_{CN} &= 0{,}0685 \end{aligned}$$

Zunächst erhält man den Beitrag F_1 einer Einzelkette K_1 zur Strukturamplitude:

$F_1 = \sum f_i\, e^{2\pi i h_3 \delta_3^{(i)}}$ ($2\pi h_3$ wird vorübergehend mit φ bezeichnet). Da infolge der Schraubenachse jedem Atom in der unteren Kettenhälfte ein gleichartiges, jedoch mit den Parametern $\delta_3^{(i)} + 1/2$ in der oberen Hälfte zugeordnet ist, ergibt sich weiter:

$$F_1 = (1 + e^{i\varphi}) \sum f_i\, e^{i\varphi \delta_3^{(i)}} = 2 \cos \frac{\varphi}{4} \sum f_i\, e^{i\varphi \left(\delta_3^{(i)} + 1/4\right)},$$

wobei nur noch über die Atome der unteren Kettenhälfte bzw. über C'_1, C'_2, C'_3, C'_4, C'_5, C'_6, N′ und O′ zu summieren ist. Wählt man als Nullpunkt der Parameterzählung die strichpunktierte Linie in der Mitte zwischen CO und N nach Abb. 1, so besitzen die gleichartigen Atome der Kette K_2, welche gegenläufig zu K_1 ist, die Parameter $1 - \delta_3^{(i)}$ und $1/2 - \delta_3^{(i)}$ und man erhält den Beitrag F_{12} der beiden Ketten K_1 und K_2 zur Strukturamplitude:

$$\begin{aligned} F_{12} &= 2 \cos \varphi/4 \sum f_i\, e^{i\varphi \left(\delta_3^{(i)} + 1/4\right)} + 2 \cos(-\varphi/4) \sum f_i\, e^{i\varphi \left(3/4 - \delta^{(i)}\right)} \\ &= 4 \cos \varphi/4\, e^{i\varphi/2} \sum f_i \cos \varphi\,(1/4 - \delta^{(i)}{}_3). \end{aligned}$$

Hierbei wurde von der allgemein gültigen Beziehung

$$e^{i\alpha} + e^{i\beta} = 2 \cos \frac{\alpha - \beta}{2}\, e^{i \frac{\alpha + \beta}{2}}$$

Gebrauch gemacht. Unter der Annahme, daß die Parameter gleichartiger Atome in den Ketten K_3 und K_4 eine irgendwie geartete Verschiebung vom Parameter Δ gegenüber jenen von K_1 und K_2 haben, erhält man schließlich die Strukturamplitude der ganzen Zelle:

$$\begin{aligned} F &= 4 \cos \varphi/4\,(1 + e^{i\varphi\Delta})\, e^{i\varphi/2} \sum f_i \cos \varphi \left(1/4 - \delta_3^{(i)}\right) \\ &= 8 \cos \varphi/2 \cdot \cos \varphi/4 \cdot e^{i\varphi/2\,(1+\Delta)} \sum f_i \cos \varphi \left(1/4 - \delta_3^{(i)}\right). \end{aligned}$$

Wird die Summation über die 8 Grundatome nun praktisch durchgeführt, so erhält man für das Summenglied die Form:

$$\begin{aligned} \sum f_i \cos \varphi \left(1/4 - \delta_3^{(i)}\right) = f_N \cos \varphi \left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2}\right) + f_O \cos \varphi \left|-\left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2}\right)\right| + \\ + \sum_{k=0}^{5} f_C \cos \varphi \left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2} - \delta_{CN} - k\,\delta_{CC}\right). \end{aligned}$$

Hierin bildet man die Summe über die 6 C-Atome einfacher als Realteil der komplexen Form:

$$\sum_{k=0}^{5} f_C \cos\varphi\left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2} - \delta_{CN} - k\,\delta_{CC}\right) = Re\left[\sum f_C\, e^{i\varphi\,(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2} - \delta_{CN} - \delta_\alpha)}\right] =$$

$$= f_C \cos\varphi\left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2} - \delta_{CN} - \frac{5\,\delta_{CC}}{2}\right) \frac{\sin 6\,\varphi/2 \cdot \delta_{CC}}{\sin \varphi/2 \cdot \delta_{CC}}.$$

Werden nun alle Parameter eingesetzt, und die Winkel im Gradmaß, so findet sich endlich die Strukturamplitude der ganzen Zelle:

$$F = \underline{8} \cos 180\, h_3\, \Delta \cos 90\, h_3 \left[(f_O + f_N) \cos 78,6\, h_3 + \right.$$

$$\left. + f_C \cos 12,43\, \frac{\sin 79,6\, h_3}{\sin 13,27\, h_3} \right] e^{i\,\varphi/2\,(1+\Delta)}$$

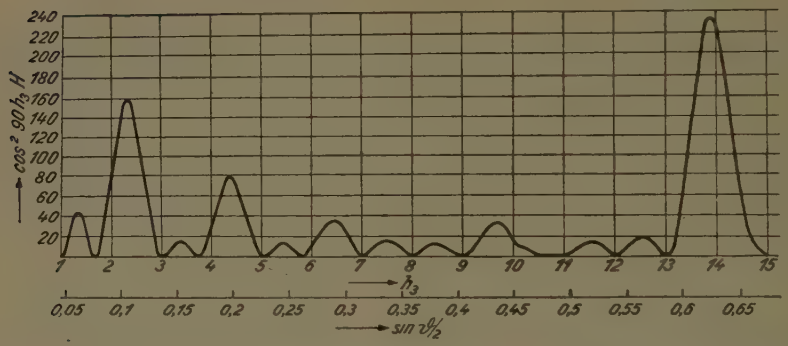


Abb. 4. Verlauf der dem Strukturfaktor von $\varepsilon\Delta$ proportionalen Funktion $\cos^2 90\, h_3 \,.\, H$, in Abhängigkeit von h_3 bzw. entsprechend dem unteren Maßstab auch von $\sin\vartheta/2$ gemäß der Beziehung $h_3 = \frac{2\,a_3}{\lambda} \sin\vartheta/2 = 22{,}2 \sin\vartheta/2$.

und für den Strukturfaktor:

$$|F|^2 = 64 \cos^2 180\, h_3\, \Delta \cos 90\, h_3 \cdot \mathrm{H},$$

wenn der quadrierte Klammerausdruck mit dem Buchstaben H bezeichnet wird. In der normalen Strukturanalyse würde man sich nun damit begnügen, $|F|^2$ für ganzzahlige Werte von h_3, also für verschiedene Ordnungen zu berechnen. Das Verhalten der Meridianreflexe fordert aber eine allgemeine Untersuchung seiner Abhängigkeit von $\sin\vartheta/2$, um festzustellen, wie der wirkliche Intensitätsverlauf der Reflexe aussieht, bzw. ihre Maxima gegenüber jenen des Gitterfaktors verschoben sind.

Man hat also in $|F|^2$ nur statt h_3 den Wert $\frac{2\,a_3 \sin\vartheta/2}{\lambda}$ zu setzen und hat damit die Abhängigkeit des $|F|^2$ von $\sin\vartheta/2$. Wir betrachten jetzt 17,08 Å als wirkliche Faserperiode, müssen dann aber beachten, daß wir der

kontinuierlichen Folge der $\sin\vartheta/2$-Werte auch eine solche der h_3-Werte entsprechend der Beziehung $h_3 = \frac{2\,a_3 \sin\vartheta/2}{\lambda} = 22{,}2 \sin\vartheta/2$ zuordnen müssen.

Berechnet man nun zunächst $|F|^2$ als Funktion von h_3, wobei man h_3 am besten zu 0,1 abstuft und von 1 bis 15 laufen läßt, so erhält man den Verlauf des Strukturfaktors über alle Ordnungen. Im Falle $\Delta = 0$, d. h. bei gleicher Lage der Ketten K_3 und K_4, wie jener von K_1 und K_2 liefert die Funktion $\cos^2 90\,h_3 \cdot H$ den Strukturfaktor bis auf den belanglosen Koeffizienten 64. Infolge der Schraubenachse, welche den Faktor $\cos^2 90\,h_3$ bedingt, fallen die ungeraden Ordnungen der Meridianreflexe aus. Zur quantitativen Durchrechnung wurden die ebenfalls von $\sin\vartheta/2$ abhängigen Atomformfaktoren den Internationalen Tabellen[16] entnommen.

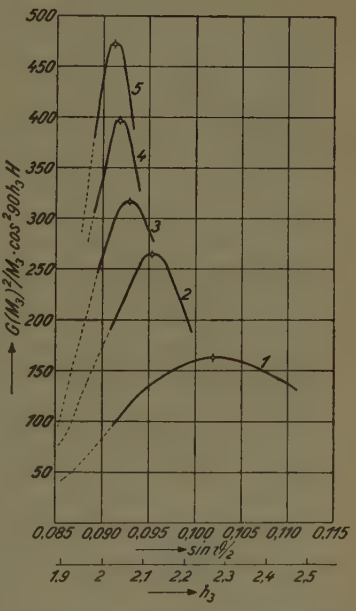


Abb. 5. Lage der Intensitätsspitzen des Reflexes (002) in Abhängigkeit von $\sin\vartheta/2$ bzw. h_3 bei 1 bis 5 interferierenden Zellen.

Aus Abb. 4 ist die Abhängigkeit des $|F|^2$ von h_3 bzw. $\sin\vartheta/2$ zu ersehen. Man merkt sofort, daß die wirklichen $\sin\vartheta/2$-Werte für die Spitzen der Reflexe (002), (004) und (0012) größer sein müssen als die $\sin\vartheta/2$ der Gitterfaktormaxima. Dagegen müssen die wirklichen $\sin\vartheta/2$-Werte der Reflexe (0010) und (0014) kleiner sein als die ide llen. Wenn man die Reflexe also, wie normalerweise immer üblich, zunächst ganzzahlig indiziert, bedeutet das, daß die ersteren Reflexe die Tendenz zeigen müssen, kleinere Faserperiode als 17,08 Å zu ergeben, während die zweiten mehr dazu neigen, größere Werte zu liefern. Diese Tatsache steht in bester Übereinstimmung zum Experimentalbefund (vgl. Tab. 1). Ebenso leicht ist ersichtlich, daß die stärksten Reflexe etwa (002), (004) und (0014) sein müssen, während (006) und (0010) schwach und (008) offensichtlich überhaupt nicht vorhanden ist, was in bester Übereinstimmung mit den Diagrammen steht.

[16] Internationale Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung. Gebr. *Borntträger*, Berlin 1935.

8. Ermittlung der Kristallitlänge.

Mit den schon erwähnten Vernachlässigungen bleiben die Maxima der Funktion $\cos 90\, h_3 \cdot H \cdot \frac{G\,(M_3)^2}{M_3}$ allein maßgebend für die Lage der Spitzen der Reflexe in der Skala der $\sin\vartheta/2$-Werte. In Abb. 5 ist nun der Verlauf der Funktion in der Umgebung der zweiten Ordnung dargestellt, und zwar nur etwa in der Nähe der Spitzen. Man sieht, wie mit wachsender Zahl interferierender Zellen die Maxima der Reflexe immer mehr an ihren, einer Faserperiode von 17,08 Å entsprechenden, ideellen $\sin\vartheta/2$-Wert heranrücken. Tab. 3 gibt die zu erwartenden $\sin\vartheta/2$-Werte für die Spitzen in Abhängigkeit von der Zahl interferierender Zellen, während Abb. 6 das Ergebnis graphisch erfaßt.

Tabelle 3.

M_3	$\sin\vartheta/2$	$a_3 = \frac{2\lambda}{2\sin\vartheta/2}$
1	0,102	15,1
2	0,0955	16,13
3	0,0932	16,53
4	0,0919	16,77
5	0,0913	16,88
∞	0,0902	17,08

In Spalte 3 sind noch die a_3-Werte eingetragen, gerechnet unter der Voraussetzung, daß es sich hier wirklich um einen Reflex (002) handelt, ebenso in Kurve I der Abb. 6.

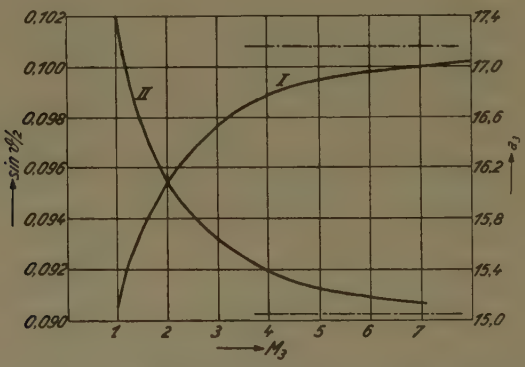


Abb. 6. Abhängigkeit der $\sin\vartheta/2$-Werte für die Spitzen des Reflexes (002) von der Anzahl der interferierenden Zellen (Kurve II), wenn man a_3 zu 17,08 Å annimmt und den Verlauf des Strukturfaktors in Abhängigkeit von $\sin\vartheta/2$ bzw. von $h_3 = 22 \cdot 2\sin\vartheta/2$ berücksichtigt. Dagegen zeigt Kurve I die Werte der Faserperiode an, welche man ermittelt, wenn man die Ordnung des Reflexes zu (002) annimmt und die Faserperiode dann mit der *Bragg*schen Gleichung rechnet.

Das Ergebnis kann durch die Annahme interpretiert werden, daß 2 Zellen bei εA-*n* und 4 bei εA-2001 interferieren. Das entspricht dem Experimentalbefund, wonach bei diesen Zellenzahlen die beobachteten $\sin\vartheta/2$-Werte den gerechneten laut Gegenüberstellung am nächsten liegen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß man die Reflexe streng genommen nicht mehr ganzzahlig indizieren dürfte, wenn man die Faserperiode

	$\sin \vartheta/2$ beobachtet	$\sin \vartheta/2$ gerechnet	M_3	L (Å) $L = a_3 \cdot M_3$
εA-n	0,0953	0,0955	2	34,2
εA-2001	0,0917	0,0919	4	68,4

von 17,08 Å als wirklich existierend betrachtet. Vielmehr richtet sich die Indizierung dann nach der Zahl interferierender Zellen, wie aus Abb. 6 zu entnehmen ist. Es müßte also bei

$M_3 =$	1	2	3	4	5
$h_3 =$	2,26	2,12	2,07	2,04	2,026

gewählt werden, statt 2. Natürlich wird man zunächst ganzzahlig indizieren, wodurch sich dann die Abweichungen der Faserperiode erklären, welche man aus den verschiedenen Reflexen rechnet.

In ähnlicher Weise könnte man auch die Abweichungen aller übrigen Meridianreflexe von ihrer idealen Lage zur Berechnung der M_3 heranziehen. Man hat damit eine gewisse Selbstkontrolle des Verfahrens und tatsächlich liegen die gewonnenen M_3-Werte bei allen Ordnungen etwa für:

εA-n..... 2 bis 3....$L = 34{,}2$ bis 51,3 Å
εA-2001 .. 4 bis 5....$L = 68{,}4$ bis 85,3 Å.

Unter allen Umständen liegt also die Kristallitlänge unter den Werten der langen Perioden von 65 Å für εA-n und 88 Å für εA-2001. Damit hat das Verfahren einer neuen Kontrolle standgehalten, gleichzeitig ist aber auch der eindeutigste Beweis dafür erbracht worden, daß der mikrokristalline Charakter der εA von der Art der Temperungs- und Auskühlungsverhältnisse abhängig ist.

In dieser Arbeit ist nur die Verschiebung der Reflexmaxima von ihrer idealen Lage zur Ermittlung der Kristallitlänge herangezogen worden. Natürlich könnte man das Verfahren noch verallgemeinern und den gesamten Intensitätsverlauf am Meridian in Abhängigkeit von $\sin \vartheta/2$ und M_3, welchen die Berechnung liefert, mit dem beobachteten Verlauf vergleichen und daraus auf die Zahl der interferierenden Zellen schließen. Dazu ist allerdings die röntgenographische Aufnahmetechnik nur dann geeignet, wenn man Schwenkaufnahmen mit rotierendem Faserbündel herstellt, bei welchen jeder Einfluß der Orientierungsfunktion auf den Intensitätsverlauf ausgeschaltet ist. Man könnte auch an eine jonometrische Abtastung des Intensitätsverlaufes denken, bei welcher das Faserbündel, ähnlich wie bei der *Bragg*schen Spektrometermethode, zunächst senkrecht zum Primärstrahl liegt, sich dann aber um den Winkel $\vartheta/2$ dreht, während der Jonometerspalt um den Winkel ϑ weiterwandert. Auf Grundlage derartiger Experimente würde es sich auch lohnen, die Berechnung des Strukturfaktors etwas zu verfeinern und auf verschieden-

artig gegeneinander verschobene Ketten, ferner auf halbe Zellenlängen auszudehnen. Es bestünde dann sicher die Möglichkeit, die Längenstruktur der εA-Fasern bis auf die feinsten Details zu ermitteln.

9. Molekularstruktur und „mikrokristalliner" Charakter der εA.

Insgesamt kommt man etwa dazu, den aus Abb. 7 zu ersehenden Charakter der Molekularstruktur von εA anzunehmen. Verhältnismäßig gut geordnete Längenbereiche oder Segmente (starke Striche) wechseln periodisch ab mit Gebieten niedrigeren Ordnungsgrades (Zackenlinie). Anscheinend sind die Ketten hier im rotierenden oder mit stärkeren Winkelamplituden um ihre vertikale Achse schwingenden Zustand eingefroren. Vielleicht sind die Übergänge dabei nicht so kraß, wie in Abb. 7, so daß die Gebiete kleiner Schwingungsamplitude, eben unsere „parakristallinen" Bereiche, etwa stetig übergehen in Gebiete großer Amplitude. Zumindest könnte diese Annahme den Interferenzeffekt der langen Perioden erklären. In bester Übereinstimmung mit diesem Bild stehen die Ergebnisse, welche *Powell*, *Clark* und *Eyring*[17] auf wellenmechanisch-molekularkinetischer Grundlage erhalten haben. Es wäre zu erwarten, daß die Kopplung der hier vorgeschlagenen Methode der Kristallitlängenbestimmung mit jener der drei genannten Autoren zu einer wesentlich besseren Einsicht in das Wesen der Molekularstruktur der Polyamide führen könnte.

a) b)

Abb. 7. Annähernde Form der mikrokristallinen Streubereiche in *εA*-Fasern. a) Für langsam auskühlende Fasern, b) für rasch auskühlende Fasern.

Das Verhalten der normalen Reflexe des Faserdiagrammes der εA-*n* und εA-2001 zeigt, daß die Länge der Kristallite, vielleicht würde man besser sagen „*parakristallinen Bereiche*", und der Querschnitt derselben wächst, wenn man ihnen Zeit läßt, nach dem Tempern langsam auszukühlen. Die gittermäßige Ordnung wird dadurch verbessert, während die Ketten gleichzeitig am dichtesten gepackt sind, besonders in Richtung normal zu $d_{(020)} = 3{,}72$ Å, wobei $\alpha_3 = 68°$ wird (Abb. 7a).

Hingegen haben rasch auskühlende Fasern kleinere Kristallite und ein lockereres Netz ihrer Kettenmoleküle, besonders $d_{(020)} = 3{,}77$ Å ist gegenüber langsam auskühlenden Fasern stark vergrößert (Abb. 7b). Offensichtlich hatte hier die ordnende Tendenz der die Kristallstruktur anstrebenden Gitterkräfte nicht genügend Zeit, sich zu entfalten.

---

[17] J. chem. Physics **9**, 440 (1941).

Ferner ist noch anzunehmen, daß sich derartige Elemente wie in Abb. 7 nicht allzu stark gekrümmt durch die Faser ziehen. Dies kann aus der elektronenoptischen Morphologie von Polyamidpräparaten gefolgert werden.[18]

Der hier behandelte Effekt an den Meridianreflexen müßte noch an einer Reihe von organischen Kristallen zu finden sein, besonders dann, wenn die Zahl der in die Faserperiode fallenden Kettenatome etwas größer ist als die Zahl der Zellen im Kristallit. Diese Möglichkeit bestände noch am ehesten bei den höherhomologen Paraffinen, Carbon-, Dicarbon- und Aminosäuren, bei Polyestern und Polyamiden, ferner bei Seifen und besonders auch bei Eiweißstoffen.

Ich hoffe, noch den einen oder anderen Fall behandeln zu können, und zwar einerseits zur Strukturaufklärung solcher Stoffe, als auch zur Bewährung dieser neuen Methode der Kristallitlängenbestimmung.

---

[18] *F. Günther*, Beih. z. Z. „Die Chemie" S. 9, (1943). Besonders Abb. 14 scheint treffend mit allen auch hier vertretenen Ansichten übereinzustimmen.

Untersuchungen über das System Cermischmetall—Wasserstoff.

Von

K. Dialer.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Nov. 1947.)

Als Kontaktsubstanzen für die katalytische Hydrierung werden vielfach Stoffe verwendet, die ein hohes Aufnahmevermögen für Wasserstoff besitzen, wie z. B. Palladium und Nickel. Nun weisen auch das Cer und seine Legierungen mit den Seltenerdmetallen, die sogenannten Mischmetalle, ein außerordentlich hohes Wasserstoffsorptionsvermögen auf. Einer Verwendung dieser Stoffe als Hydrierkontakte stellen sich jedoch, wie Versuche an Acetylen ergaben,[1] schwerwiegende Hindernisse entgegen, deren Hauptursache in der außerordentlichen Giftempfindlichkeit des Cers zu liegen schien. Die gleiche Ursache war auch dafür verantwortlich zu machen, daß bei früheren Versuchen ein von *Sieverts* und *Müller-Goldegg*[2] angegebenes Sorptionsverfahren trotz sorgfältigem Arbeiten nicht reproduziert werden konnte. Auch waren bei der Einstellung des Wasserstoffdruckgleichgewichtes und des Sättigungswertes Erscheinungen aufgetreten, die eine Klärung verlangten. Dies um so mehr, als die Angaben der älteren Literatur zum Teil widersprechend waren, neuere Ergebnisse aber nicht vorlagen. Zweck dieser Untersuchungen sollte es also sein, in dieser Hinsicht einen Beitrag zur Kenntnis des Systems Cer- bzw. Cermischmetall—Wasserstoff zu leisten.

---

[1] Unveröffentlichte Ergebnisse von *C. A. Knorr* (s. Dipl.-Arbeit Dialer, Innsbruck 1944). Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *C. A. Knorr* für die Erschließung seines Arbeitsgebietes herzlichst zu danken.

[2] Z. anorg. Chem. **131**, 65 (1923). Diese Arbeit wird im folgenden mit *S.* und *M.-G.* bezeichnet werden.

Apparatur und Verfahren.

Nach einigen Vorversuchen wurde eine *Sorptionsapparatur* errichtet, die neben der Möglichkeit einer katalytischen Hydrierung mit strömenden Gasen auch den Vorteil bot, daß Temperatureinstellungen schnell vorgenommen werden konnten und dabei das Aussehen des Reaktionsproduktes zu verfolgen war (Abb. 1).

Das zu den Versuchen herangezogene Cermischmetall hatte nach den Angaben der Fabrik (I. G. Farben, Werk Bitterfeld) folgende Zusammen-

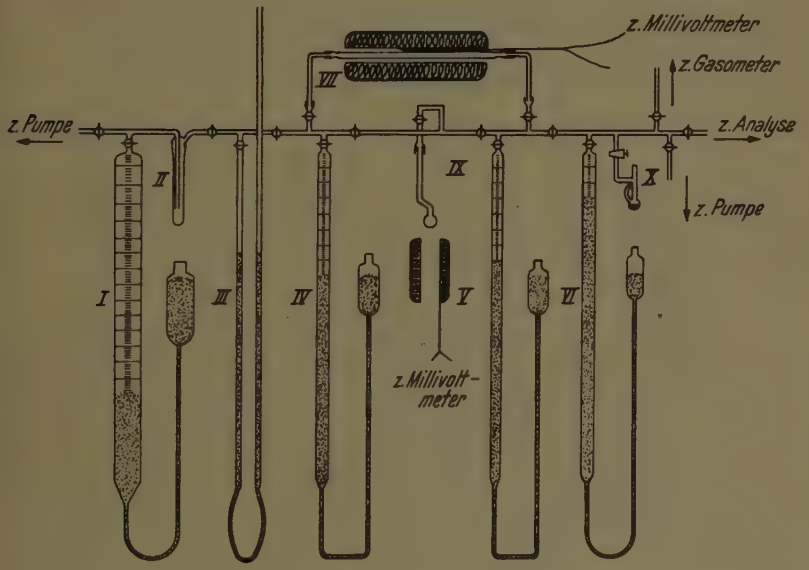


Abb. 1.

setzung: zirka 48% Cer, 30% Lanthan, 20% Neodym und sehr wenig Praseodym. Die Verunreinigungen hielten sich in folgenden Grenzen: Fe 2,1 bis 2,8%; Al 0,2 bis 0,3%; Si 0,2 bis 0,3%; Ca 0,02 bis 0,03%; Mg 0,02 bis 0,05%.

Die zu untersuchenden prismatischen Stücke wurden vorsichtig aus dem Metallblock ausgesägt, dann mit der Feile und bei einigen Versuchen auch mit Schmirgelpapier sorgfältig gereinigt. Dabei mußte diese Reinigung im lebhaften Stickstoffstrom vorgenommen werden, um Sauerstoff und Wasserdampf möglichst von der Metalloberfläche[3] fernzuhalten. Nach dem sofortigen Wägen in einem mit Stickstoff gefüllten Wägegläschen und Einbringen in das ebenfalls mit N_2 gefüllte Reaktions-

[3] Anlaufversuche ergaben, daß die sich momentan ausbildende Oxydschicht erst bei Anwesenheit von Wasserdampf rissig wird, so daß erst dann eine tiefer greifende Korrosion stattfinden kann.

kölbchen wurde die Apparatur evakuiert und anschließend wiederholt mit Stickstoff bzw. Wasserstoff gespült.

Der verwendete Wasserstoff wurde entweder elektrolytisch aus 15%iger Kalilauge an Nickel-Elektroden erzeugt oder einer Stahlflasche entnommen. Ein ins Gewicht fallender Unterschied konnte dabei nicht festgestellt werden. Wohl aber kommt der Reinigung des Wasserstoffes eine besondere Bedeutung zu, die nach Angaben von *A. Klemenc*[4] mit der Variante durchgeführt wurde, daß nach dem Trocknen mit P_2O_5 der Wasserstoff eine 40 cm lange, auf 500° C erhitzte und mit Palladiumasbest gefüllte Quarzröhre sowie eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierfalle passierte. Als wesentlich an der Reinigungsapparatur erwies sich die ausschließliche Verwendung von Schliffverbindung.

Sättigungswert.

Die ersten Angaben[5] über Sättigungswerte waren durch Messung der Gewichtszunahme bestimmt worden und hatten ein Sättigungsverhältnis von zirka 1 C : 2,7 bis 3,3 H ergeben. Diese Werte sind jedoch unzuverlässig, da durch die bei der Wägung unvermeidbare Berührung mit der Luft sofort eine Gewichtszunahme eintritt.

Das von *S.* und *M.-G.* benützte 94,9%ige Cer sorbierte ohne Vorbehandlung bei 300° C Wasserstoff, beim Cer-Mischmetall (53,8% Cer) lag die Sorptionstemperatur bei 380°. Nach einer „Aktivierung" durch Umschmelzen im Vakuum bei 800 bis 900° erlangten die Metalle die Fähigkeit, Wasserstoff bereits bei Zimmertemperatur aufzunehmen. Die pro Gramm sorbierten Kubikzentimeter H_2 (aus der Volumabnahme bestimmt) lagen beim Cer zwischen 203,5 und 214,6, beim Cer-Mischmetall[6] zwischen 203,8 und 216,1, entsprechend einem Verhältnis von 2,7 bis 2,8 H auf 1 Ce.

Erst nach einigen Fehlschlägen gelang es uns, durch Vornahme der angegebenen Präparierung des Mischmetalles und Reinigung des Wasserstoffes nicht nur die Werte von *S.* und *M.-G.* zu reproduzieren, sondern darüber hinaus bei Raumtemperatur auch ohne thermische Vorbehandlung im Vakuum wesentlich höhere und konstantere Sättigungswerte sowie kürzere Reaktionszeiten zu erzielen. Ein Teil der ausgeführten Versuche ist in Tab. 1 zusammengestellt (die in Spalte 4 angegebenen Werte sind aus der Volumabnahme bestimmt). Wie man sieht, zeigen die in den Versuchen (ohne C 8 und C 15) erhaltenen Sättigungswerte eine — innerhalb der Meßgenauigkeit — sehr gute Konstanz. Bringt man an dem aus diesen Versuchen gemittelten Wert von 232,8 ccm noch eine Korrektur für die Verunreinigungen des Metalles an, so erhält man einen Wert von 239,9 ccm/g Cer. Berechnet man unter Zugrunde-

[4] *A. Klemenc*, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen (1938).

[5] *W. Muthmann* und *K. Kraft*, Liebigs Ann. Chem. **325**, 261 (1902); *F. W. Dafert* und *R. Miklauz*, Mh. Chem. **33**, 911 (1912).

[6] Die durch die verschiedene Zusammensetzung des Materials bedingten Unterschiede im Sorptionsvermögen waren also sehr gering.

legung der Formel MeH_3 den Wert für ein Metall der angegebenen Zusammensetzung, so ergibt sich dieser zu 240,1 ccm/g, ein Resultat, das in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem beobachteten Mittelwert steht. Die mittlere Streuung um den theoretischen Wert beträgt $\pm 0{,}37\%$.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	g Metall Ce-Mi.	Sorpt.-Temp. °C	Sorbiert ccm H_2 pro g Ce-Mi.	Druck Torr	Sorpt.-Dauer Min.	Vorbehandlungs-	
						Temp. °C	Dauer Min. (im Vak.)
C 8	0,4970	19	240,0	715,5[7]	490	830	—
C 9	0,2996	20	232,8	716	240	—	—
C 10	0,0570	20	233	707,5	306	—	—
C 12	0,3476	21	232,8	701,5[7]	80	440	20
C 13	0,1768	20	232,5	701,7	55	650	20
C 14	0,2175	20	231	701,5[7]	90	235	22
C 15	3,1544	400	193,8	700	19	400	20
C 17	0,2766	20,0[8]	233,2	702,5[7]	184	845	8
C 18	0,1927	19,3	233,5	702,5[7]	138	585	20

Der im Versuch C 8 erhaltene Höchstwert von 240,0 bzw. korrigiert 247,3 ccm/g konnte nicht mehr erreicht werden und ist daher möglicherweise auf einen Wägefehler zurückzuführen. Vielleicht ist aber auch unter gewissen Bedingungen eine Übersättigung des Cers an Wasserstoff möglich. Darauf scheint ebenfalls der Umstand hinzuweisen, daß fertig reagierte Produkte bei längerem Stehen manchmal etwas Gas abgeben.[8] Der niedere Wert von Versuch C 15 rührt daher, daß mit steigender Temperatur die aufgenommenen Mengen geringer werden, eine Tatsache, die als Folge des im nächsten Abschnitt zu besprechenden Zersetzungsdruckes zu werten ist.

Die mit Wasserstoff beladenen Präparate gestatten durch ihr Verhalten bei Luftberührung auch einen annähernden Aufschluß über ihre Reinheit. Ganz reine Produkte glimmen nämlich mit vernehmlichem Knall auf, wenn sie mit der Luft in Berührung kommen, und zerfallen schnell zu einem braunroten[9] Pulver. Bei etwas weniger reinen Präparaten geschieht dies wesentlich langsamer und weniger heftig. Die mit nicht scharf gereinigtem Wasserstoff beladenen Produkte waren überhaupt nicht selbstentzündlich, sondern zerfielen an der Luft mit der Zeit in ein gelbbraunes Pulver.

Einen wichtigen Hinweis zur Erklärung der erwähnten anfänglichen Fehlschläge unserer Versuche erhielten wir aus einem der letzten Experimente. Dabei war infolge einer Undichtigkeit etwas Luft zum Metall getreten, das dann, trotz längerer Vorbehandlung bei 820° C im Vakuum, nach dem Erkalten keinen Wasserstoff aufnahm. Wie eine daraufhin erfolgte Prüfung des Präparates ergab, war das im Innern schwarze Produkt von einer zu-

[7] Die Endphase der Sorption wurde bei 760 Torr untersucht.

[8] S. dazu auch *S.* und *M.-G.*, loc. cit.

[9] Farbe des von *Muthmann* und Vorgängern beobachteten Cerhydrids.

sammenhängenden dunkelgelb-grauen Schicht umgeben. Das Ganze sah so aus, wie wenn ein von einer Sandhaut überzogener Flüssigkeitstropfen erstarrt wäre. Bei Vorliegen einer dickeren Verunreinigungsschicht (wahrscheinlich aus Oxyd bzw. Oxydhydrat bestehend) vermag das Cer also in beobachtbaren Zeiten überhaupt nicht mit dem Wasserstoff zu reagieren. Ist der Gehalt an Verunreinigungen kleiner, so nimmt das Cer zwar H_2 auf, jedoch bleibt der Sättigungswert wesentlich hinter dem für CeH_3 berechneten Wert zurück. Eine Überschlagsrechnung über die prozentuale Erniedrigung dieses Wertes (zirka 10%) und die anzunehmende Verunreinigungskonzentration (0,1 bis 1‰) zeigt, daß ein vergiftendes Molekül einen Komplex von 100 bis 1000 Cer-Atomen zu blockieren vermag. Nun haben *N. I. Kobosew* und *W. W. Monblanowa*[10] nachgewiesen, daß die H_2-Diffusion beim Pd nicht durch das Gitter, sondern längs der Grenzen zwischen den einzelnen Kristalliten vor sich geht, wobei die Stelle des Einlasses in diese Risse die Kristallkanten des Pd darstellen. Wenn man diese Vorstellung auch auf das Cer anwenden darf, so kann man den erwähnten Blockierungsvorgang vielleicht so erklären, daß ein oder mehrere Giftmoleküle die Einlaßstellen eines bestimmten Bereiches besetzen und damit den Wasserstoffzutritt zum betreffenden Kristalliten verhindern. Hiefür spricht auch, daß die reineren und damit vollständiger umgesetzten Produkte wesentlich aufgeblätterter sind als diejenigen, die den vollen Sättigungswert nicht erreichen konnten. Genauere Aussagen zu diesem Befund sind allerdings nur durch Versuche mit schrittweiser, definierter Vergiftung des Cers vor der Sorption zu erwarten.

Zersetzungsdruck und „Alterung".

Daß die Verbindung von Cer mit dem Wasserstoff beim Erhitzen einen merkbaren Dissoziationsdruck aufweist, hat zuerst *Matignon*[11] festgestellt. *Muthmann* und *E. Baur*[12] studierten diese Erscheinung näher und beobachteten dabei, daß die Dissoziation des Cer- und Lanthanwasserstoffes in einem Temperaturgebiet bis 740° nicht umkehrbar verläuft und daß bei längerer Versuchsdauer (einige Tage) das Sorptionsvermögen für einen gegebenen Wasserstoffdruck abnimmt. Sie führten dieses Verhalten, das sie als „Alterung" bezeichneten, nicht auf die ihnen zwar bekannten Verunreinigungen von Oxyd und Nitrid zurück, sondern auf eine eigenartige Veränderung in der Molekularstruktur der Hydride. Auch *S.* und *M.-G.* machten Beobachtungen ähnlicher Art. Da bei ihren Versuchen besonders eine bedeutende Hemmung in der Sorptionsgeschwindigkeit festgestellt wurde, kamen die Verfasser zu dem Schluß, daß möglicherweise die niedrigeren Sorptionswerte durch Reaktionsverzögerungen vorgetäuscht würden.

---

[10] Acta physicochim. URSS. **1**, 611 (1934). Zu einem ähnlichen Ergebnis sind *A. Portevin, G. Chaudron* und *L. Morlan* [C. R. Acad. Sci. Paris **215**, 351 (1942)] am System Fe-H gelangt. An dem unterschiedlichen Verhalten von mono- und polykristallinem Eisen konnten sie nämlich zeigen, daß die Wasserstoffabgabe über die Spalten und Fugen der Kristalle erfolgen müsse.

[11] C. R. Acad. Sci. Paris **131**, 891 (1900).

[12] Liebigs Ann. Chem. **325**, 281 (1902).

Unsere Versuche zeigten anfänglich dasselbe Bild, mit Ausnahme des Sinkens der Reaktionsgeschwindigkeit; diese blieb bei derselben Temperatur meist ungefähr gleich. Erst die Vrseuche mit besonders reinen Präparaten brachten eine Aufklärung, wie Abb. 2, Kurve I, zeigen möge. Die Werte dieser Kurve wurden folgendermaßen erhalten: Nach beendeter Sorption bei Raumtemperatur wurde der überschüssige Wasserstoff aus der Apparatur abgepumpt. Das Präparat wurde dann verschiedenen

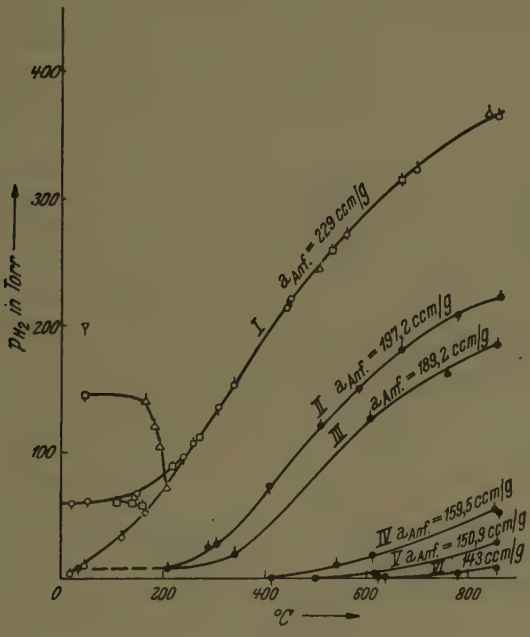


Abb. 2.

Temperaturen ausgesetzt, der dabei entstehende Druck gemessen[13] und gegen die Temperatur aufgetragen. Und zwar bedeuten die nach oben gestrichelten die bei Temperatursteigerung, die nach unten gestrichelten die bei Temperaturverminderung bzw. raschem Abschrecken erhaltenen Werte. Zwischen den einzelnen mit ◯, □, △ bezeichneten Versuchsreihen lag jedesmal ein Tag. Über 200° liegen also die Meßpunkte mit guter Genauigkeit auf derselben Kurve. Unterschreitet man aber, von höheren Temperaturwerten herkommend, diese Grenze (die bei einem Versuch übrigens auf 100° gedrückt werden konnte), so schließt sich die Substanz ab und nimmt keinen H_2 mehr auf, ein Effekt, der durch rasches Ab-

[13] Die Beobachtungsdauer betrug durchschnittlich 20 Minuten bzw. wurde die Konstanz des Wertes abgewartet.

kühlen oder öfteres Wiederholen des Temperaturan- und -abstieges noch gesteigert werden kann. Erst wenn der Körper wieder auf ungefähr diese Grenztemperatur gebracht wird, stellt sich das ursprüngliche Druckgleichgewicht wieder ein. Die früher beobachteten Alterungserscheinungen lassen sich demnach so deuten, daß dabei infolge relativ größerer Unreinheit die erwähnte Grenztemperatur wesentlich höher lag. Infolgedessen erstreckten sich die — bei den reineren Produkten nur unterhalb 200° auftretenden — Störungen auch auf hohe Temperaturen. (Bei stärkerer Verunreinigung nimmt Cer auch bei 880° keinen H_2 auf.) Es ist daher anzunehmen, daß völlig reines Cerhydrid unter der Voraussetzung gleichen H_2-Gehaltes einen nur von der Temperatur und nicht von der Alterung (Strukturveränderung) abhängigen Zersetzungsdruck aufweist.

Die experimentell bestimmbare Abhängigkeit des Dissoziationsdruckes von der Temperatur und von der H_2-Konzentration im Cer sollen die übrigen Kurven der Abb. 2 veranschaulichen. Die eingetragenen Punkte sind nach Abpumpen einer gemessenen Menge Wasserstoff in gleicher Weise bestimmt wie die der Kurve I. Die Kurven sind allerdings insofern nicht direkt verwertbar, als die angegebenen Konzentrationen auf den Anfangszustand berechnet und bei steigenden Temperaturen um den Betrag des abdissoziierten H_2 verändert sind. Immerhin erlauben aber ihre Werte die Aussage, daß das System Cermischmetall—Wasserstoff nicht das Bild einer invariablen Festphase bietet. Eine genauere Auswertung erfolgt im nächsten Abschnitt.

Isothermen.

Die Bestimmung der Isothermen wurde auf zwei verschiedenen Wegen vorgenommen. Der erste davon, der allerdings nur für hohe Konzentrationen in Frage kommt, war der der Interpolation zusammengehöriger Werte aus den bereits besprochenen Dissoziationsdruckkurven. Die Konzentrationswerte wurden dabei durch Subtraktion des gelieferten Gasvolumens von der ursprünglich vorhandenen Anfangskonzentration erhalten. Der zweite Weg war der der stufenweisen H_2-Aufnahme bei konstanter Temperatur, der auch für kleinere Konzentrationen gangbar war.

Die aufgefundenen Isothermen lassen sich in drei Äste zerlegen. Zur Besprechung der beiden ersten Isothermenäste (0 bis zirka 150 ccm/g) ziehen wir vorteilhafterweise die 600°-Isothermen heran, weil bei dieser Temperatur das Cer noch in fester Form vorliegt, anderseits eine ins Gewicht fallende Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung kaum mehr zu erwarten ist. In Abb. 3 sind zwei Isothermen (605° und 585°) in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Die Kurven beginnen mit einem um 45° geneigten Teilstück, was gleichbedeutend ist mit einer anfänglichen direkten Proportionalität zwischen aufgenommener

Menge a und Wasserstoffdruck p (in Torr). Von einer bestimmten Konzentration ab — im betrachteten Temperaturbereich zirka 15 ccm/g —

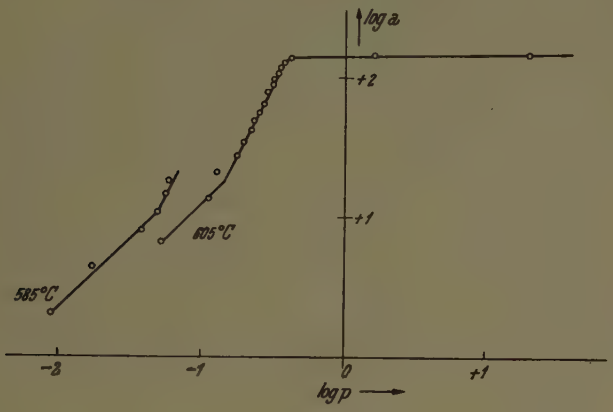


Abb. 3.

ist der Tangens des Neigungswinkels der Isotherme ungefähr gleich 2, ein Zeichen dafür, daß in diesem Abschnitt die Konzentration ungefähr quadratisch mit dem H_2-Druck zunimmt. Hierzu ist allerdings festzu-

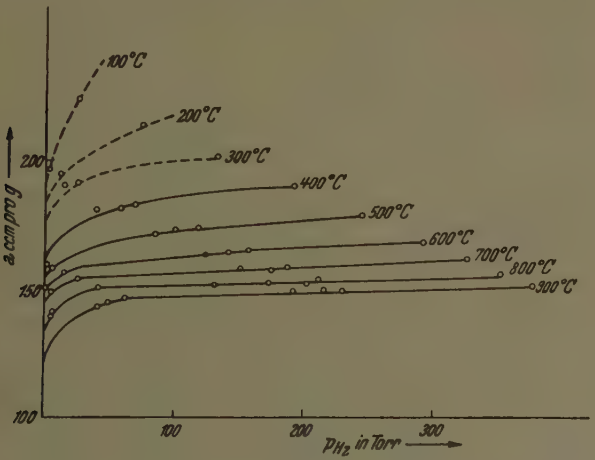


Abb. 4.

stellen, daß die Versuchsergebnisse bis zu Konzentrationen von zirka 150 ccm/g mit gewissem Vorbehalt aufzunehmen sind. Einmal sind sie nicht besonders gut zu reproduzieren und zum andern konnten die Punkte nicht von beiden Seiten eingestellt werden, da eine stufenweise Desorption unterhalb 150 ccm/g nur schwierig zu erreichen ist. Es ist daher immerhin denkbar, daß irgendwelche Hemmungserscheinungen an der Phasen-

grenzfläche oder in den Mikrorissen der Kristallite eine Gleichgewichtslage vortäuschen.

An den zweiten Kurvenast schließt sich nach einem kurzen Übergangsstück die Isotherme im Gebiet hoher Konzentrationen an, bei der einer großen Druckzunahme ein nur geringer, etwa linearer Konzentrationsanstieg entspricht (Abbildung 4). Diesen Werten kommt insofern erhöhte Bedeutung zu, als sie sich mit nur geringer Hysteresis und guter Reproduzierbarkeit von beiden Seiten (Sorption und Desorption) einstellen lassen und daher wahren Gleichgewichtslagen entsprechen dürften.

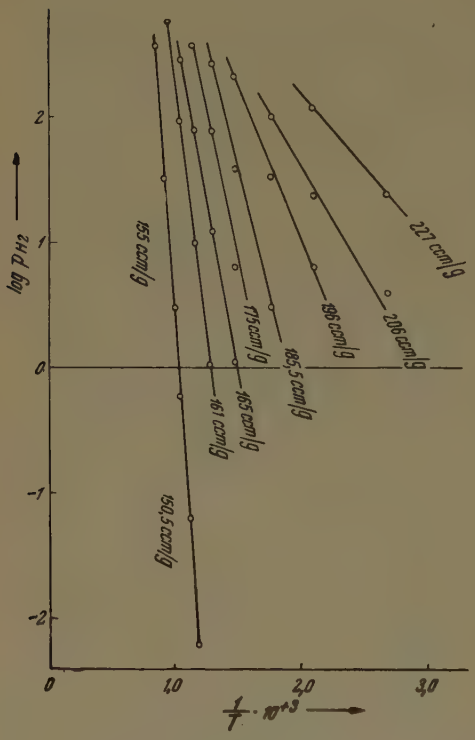


Abb. 5.

Ein Vergleich mit den von *S.* und *M.-G.* gefundenen Isothermen ergibt annähernde Übereinstimmung im Gesamtbild (Dreiteiligkeit der Kurven, starker Konzentrationsanstieg im 2. Teil) sowie im Verlauf des 3. Isothermenastes, jedoch weichen die Angaben für die Gebiete niederer Konzentration von unseren Ergebnissen ab. Dies könnte allerdings darauf zurückzuführen sein, daß *S.* und *M.-G.* aus apparativen Gründen — ihr Meßbereich erstreckte sich nur auf Drucke über 1 Torr — die beiden ersten Isothermenäste nur bei Temperaturen über 800° verfolgen konnten, bei Temperaturen also, die bereits über dem Schmelzpunkt des Cers liegen.

Eine befriedigende geschlossene Erklärung für den festgestellten Isothermenverlauf kann wohl noch nicht gegeben werden — die Verhältnisse liegen hier ähnlich kompliziert wie bei den meisten Metall-Wasserstoffverbindungen. Doch scheint uns gegen die von *S.* und *M.-G.* vertretene Annahme eines Systems zweier nicht mischbarer Lösungsphasen, ähnlich wie beim Palladium, neben den anderen von den Autoren selbst vorgebrachten Bedenken (Inkonstanz des Druckes im zweiten Ast, Stetigkeit der Übergänge) vor allen Dingen der Umstand zu sprechen, daß sich die Löslichkeit diskontinuierlich ändern müßte, sobald das Lösungsmittel (Cer) seinen Aggregatzustand ändert (fest → flüssig).

Isosteren und energetische Verhältnisse.

Für das Gebiet höherer Wasserstoffkonzentrationen wurden Isosteren aufgenommen, die aus den in Abb. 4 dargestellten Werten durch Interpolation gewonnen wurden. Abb. 5 zeigt die bei logarithmischer Auftragung des H_2-Druckes gegen die reziproke Temperatur erhaltenen Kurven. Für die Isosteren bis 185,5 ccm/g[14] ergeben sich dabei gute Gerade, während die Punkte der 196- und 206-ccm-Isostere eine etwas größere Abweichung zeigen, die entweder auf eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Sorptionswärme oder möglicherweise auch auf eine

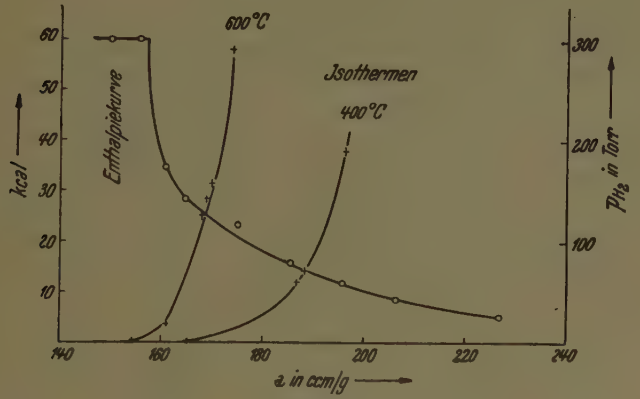


Abb. 6.

Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung bei den dabei betrachteten relativ niedrigen Temperaturen zurückzuführen ist. Die 150,5- und 155,5-ccm-Isosteren fallen innerhalb der Fehlergrenze in eine Gerade zusammen. Bei diesen Konzentrationen, die einem Verhältnis von zirka 1 Ce : 2 H entsprechen, tritt aber auch die schon erwähnte Erscheinung auf, daß einer sehr geringen Druckänderung ein sehr starker Konzentrationsanstieg entspricht.

Aus dem Tangens des Neigungswinkels der Isosteren läßt sich mit Hilfe der *van't Hoff*schen Beziehung die Sorptionsenergie berechnen, sofern man diese in erster Näherung als temperaturkonstant ansieht. In Abb. 6 sind die auf diese Weise erhaltenen Werte gegen die Konzentration als Abszisse aufgetragen. Wie ersichtlich, bleibt die Sorptionswärme bis etwa 160 ccm/g (CeH_2) konstant, um im Anfang ziemlich steil und dann allmählich flacher werdend bis zum Sättigungswert (Ce : 3 H) abzufallen. Zur Verdeutlichung des Zusammenhangs mit den Druckverhältnissen wurden in das Diagramm eine 600°- und 400°-Isotherme

[14] Die im folgenden angegebenen Konzentrationen sind auf reines Seltenerdmetall korrigiert.

eingesetzt. Man sieht, daß mit dem Abfall der Sorptionswärme das plötzliche starke Ansteigen des Druckes einhergeht. Dies ist so zu verstehen, daß bis zu Konzentrationen von 160 ccm/g (CeH_2) der Wasserstoff ziemlich fest gebunden wird, während darüber hinaus aber infolge der fallenden Sorptionsenergie eine steigende Abnahme der Bindungsfestigkeit eintritt. Damit im Einklang steht die experimentelle Erfahrung, daß das Abpumpen des H_2 bei Konzentrationen von über 160 ccm/g ziemlich leicht vonstatten geht, während unterhalb dieser Grenze ein Abpumpen nur sehr schwierig und — auch bei hohen Temperaturen — nicht vollständig erfolgen kann.

Für einen quantitativen Vergleich mit kalorimetrisch bestimmten Wärmetönungen können die in Abb. 6 aufgezeigten, nach *van 't Hoff* berechneten Sorptionswärmen nicht herangezogen werden, da ihre Temperaturabhängigkeit hierbei nicht außer acht gelassen werden darf.

Um einen Anhalt über den zu erwartenden Temperaturverlauf der Sorptionswärme zu gewinnen — mit Ausnahme des H_2 liegen keine Messungen der Molwärme für höhere Temperaturen vor —, wurden unter der Annahme, daß die Reaktion des Cers mit dem Wasserstoff entweder nach einer Gleichung von der Form

$$Ce + 3/2\ H_2 \rightleftarrows CeH_3 + Q\ \text{cal}$$

oder nach

$$Ce + H_2 \rightleftarrows CeH_2 + Q\ \text{cal}$$

verläuft, Gleichgewichtslagen berechnet und auf ihre Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund geprüft.

Da eine Absolutberechnung infolge fehlender Unterlagen für die Reaktions-Endprodukte nicht möglich ist, mußten Näherungsrechnungen herangezogen werden, und zwar die *Nernst*sche Näherungsformel sowie die zwei ersten der von *Ulich*[15] angegebenen Näherungen. Als Reaktionsenthalpie wurde den Berechnungen der von *Sieverts*[16] kalorimetrisch bestimmte Wert zugrunde gelegt. Die Normalentropiewerte wurden einem Tabellenwerk[17] entnommen, für die Reaktionsendprodukte nach der von *Eastman*[18] angegebenen Formel berechnet. Für die *Eastman*-Konstante wurde ein Wert von 11,0 eingesetzt, der sich bei einer Betrachtung der bekannten Entropiewerte für Hydride als wahrscheinlich ergab. Zur Berechnung von Σvc wurde für CeH_3 der von *F. Kellenberger* und *K. Kraft*[19] gemessene Wert eingesetzt. Der Wert für CeH_2 wurde daraus mit Hilfe der Regel von *Neumann* und *Kopp* berechnet.

Die Tab. 2 und 3 bringen die Zusammenstellung der experimentell gefundenen Wasserstoffdrucke mit den nach den angegebenen Näherungsformeln berechneten. Hierbei beziehen sich die experimentellen Er-

[15] Z. Elektrochem. **45**, 521 (1939); Zeichenerklärung siehe dort!
[16] Z. angew. Chem. **172**, 27 (1928).
[17] *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*. 5. Aufl.
[18] J. Amer. chem. Soc. **45**, 80 (1923).
[19] Liebigs Ann. Chem. **325**, 279 (1902).

gebnisse der Tab. 2 auf $a = 220$ bzw. korr. 227 ccm/g, die der Tab. 3 auf $a = 151$ bzw. korr. 155,5 ccm/g. Wie man ersieht, stimmen in Tab. 2 zwar die einzelnen Näherungen ziemlich gut untereinander überein, jedoch zeigen die experimentellen Werte davon sehr starke Abweichungen, bei Raumtemperatur sogar über 20 Größenordnungen. Auf Grund dieses Befundes muß die erste betrachtete Reaktionsmöglichkeit (CeH_3) wohl ausgeschlossen werden. Dagegen spricht die recht befriedigende Übereinstimmung der Werte von Tab. 3 für die Annahme der zugrunde gelegten Reaktionsmöglichkeit: $Ce + H_2 \rightleftarrows CeH_2$. Berücksichtigt man einerseits den Charakter der Näherungsrechnung, anderseits die Uneinheitlichkeit des Untersuchungsmaterials und die möglichen Fehlerquellen bei der Entropieberechnung nach *Eastman*, so ist die Übereinstimmung in der Tat besser, als man erwarten konnte.[20]

Tabelle 2. $Ce + 3/2\ H_2 \rightleftarrows CeH_3$

$\mathfrak{H}_\vartheta = 63{,}4$ kcal $\quad \mathfrak{S}_\vartheta = 41{,}2$ Cl $\quad \Sigma vc = 3{,}92$

$a = 227$ ccm/g

T_{abs}	log p nach *Nernst*	log p nach *Ulich* I	log p nach *Ulich* II	log p gefunden
300	— 24,9	— 25,7	— 25,7	— 2,27
573	— 9,72	— 10,14	— 10,04	— 0,37
773	— 5,32	— 5,94	— 5,75	+ 0,21
873	— 3,84	— 4,56	— 4,31	+ 0,34
1073	— 1,71	— 2,28	— 1,98	+ 0,62

Tabelle 3. $Ce + H_2 \rightleftarrows CeH_2$

$\mathfrak{H}_\vartheta = 42{,}2_6$ kcal $\quad \mathfrak{S}_\vartheta = 29{,}2$ Cl $\quad \Sigma vc = 2{,}62$

$a = 155{,}5$ ccm/g

T_{abs}	log p nach *Nernst*	log p nach *Ulich* I	log p nach *Ulich* II	log p gefunden
300	— 24,9	— 24,4	— 24,4	unmeßbar
573	— 9,72	— 9,74	— 9,64	„
773	— 5,32	— 5,56	— 5,37	< -5
873	— 3,84	— 4,18	— 3,95	— 4,28
1073	— 1,71	— 2,22	— 1,90	— 1,37

Man kann nun in umgekehrter Weise aus den Gleichgewichtslagen die Reaktionsenthalpien bei Raumtemperatur berechnen. Die auf diese

[20] In diesem Zusammenhang sei auf eine Arbeit von *I. Shukow* (Chem. Zbl. **1927** II, 2658) hingewiesen, in der der Verfasser auf Grund einfacher Tensionsmessungen zu der Annahme einer Verbindung CeH_2 kam, die zwar noch Wasserstoff aufnehmen können, aber nur als Lösungsmittel, ohne irgendwelche „chemische" Wechselwirkung. Der von diesem Autor ange-

Weise erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 7 (ausgezogene Linie) aufgezeichnet. Es ist allerdings zu beachten, daß die zur Berechnung verwendeten Unterlagen, wie Reaktionsentropie und Molwärmen, streng genommen nur für den Bereich unter 160 cmm/g (CeH_2) gelten, während sie darüber hinaus einen mehr annähernden Charakter tragen. Als kalorimetrisch gemessener Vergleichswert kann die von *Sieverts* an Cer-Wasserstoff bestimmte Bildungswärme nur mit Vorbehalt herangezogen werden, da sie aus der Gesamtwärmetönung von fast gesättigten Produkten für 1 Mol H_2 berechnet ist und daher den Abfall der Sorptionswärme bei höheren Konzentrationen mit einschließt. Dagegen stehen

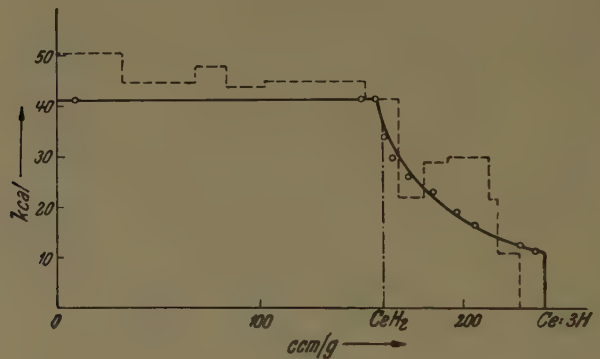


Abb. 7.

uns kalorimetrische Daten mit genauerem Konzentrationsverlauf für das Hydrid eines lanthanreichen Mischmetalles aus einer vorläufigen Mitteilung von *A. Sieverts* und *A. Gotta*[21] zur Verfügung, die zum Vergleich in Abb. 7 (gestrichelte Linie) eingetragen sind (die Werte sind aus zwei Versuchen gemittelt, wobei die Konzentrationen gleichfalls auf reines Seltenerdmetall umgerechnet sind). Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß sich die berechneten Bildungswärmen recht gut an die kalorimetrisch bestimmten anschließen und vor allem, daß beide bis zum Erreichen des molaren Verhältnisses konstant verlaufen, um darüber hinaus stark abzufallen, wie dies auch schon aus der von diesen Ergebnissen unabhängigen Abb. 6 hervorgeht.

Anhang: Orientierende kinetische Versuche.

Zur Messung der *Diffusionsgeschwindigkeit* des Wasserstoffs in Cermischmetall benützten wir das von *W. Jost* und *A. Widmann*[22] an-

gebene Zersetzungsdruck des CeH_2 (bei 450° C zirka 1 Torr) stimmt übrigens gut mit unseren Messungen überein (1,1 Torr bei 440° C für $a = 160$ ccm/g).

[21] Z. Elektrochem. **32**, 105 (1926).

[22] Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 247 (1935).

gegebene Verfahren. Wir verwendeten dazu eine Cermischmetallkugel von 11 mm Durchmesser, die bei 400° C[23] mit Wasserstoff von 700 Torr behandelt wurde. Das Ergebnis dieses Versuches ließ sich jedoch deswegen nicht quantitativ auswerten, weil die Metallkugel während der Beladung infolge der Gitteraufsprengung in mehrere sektorartige Teile zerfiel und daher die Anfangsbedingungen nicht eingehalten werden konnten. Immerhin ließ sich aber wenigstens eine untere Grenze für die Diffusionskonstante angeben. Sie wurde für 400° zu 10^{-6} bis 10^{-5} qcm/sec^{-1} gefunden und liegt damit in der allgemein für den Wasserstoffdurchgang durch Metalle angegebenen Größenordnung.

Demnach war bei unseren Versuchen mit normalen Probekörpern (Plattendicke zirka 0,3 cm) eine Störung der beobachteten Reaktion durch Diffusion nicht zu befürchten, was auch durch einen Versuch mit einem Blättchen von 0,02 cm Dicke bestätigt werden konnte.

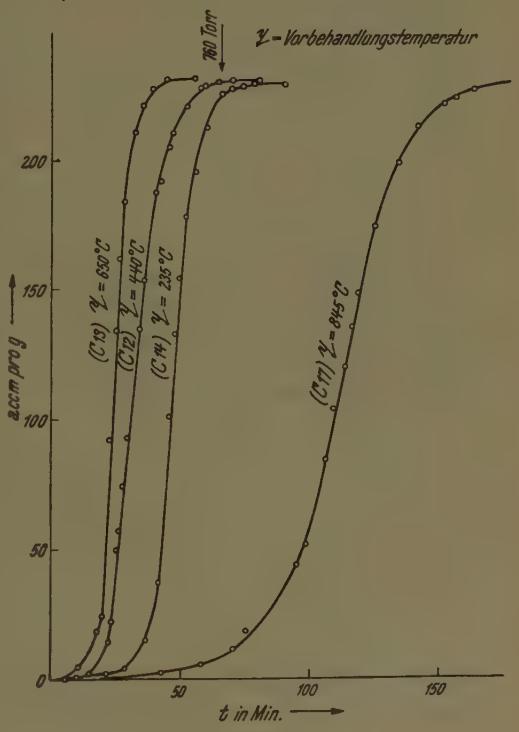


Abb. 8.

Den typischen, im allgemeinen allerdings auch vom Reinheitsgrad abhängenden Verlauf der Phasengrenzreaktion gibt Abb. 8 wieder. Wie daraus ersichtlich, nimmt bei gleicher Sorptionstemperatur (20°) die Geschwindigkeit mit der Vorbehandlungstemperatur bis zu einem Optimum von zirka 650° zu, um darüber hinaus wieder abzufallen. Dieser Befund entspricht dem Verhalten, wie es nach *E. Cremer*[24] bei oxydischen Katalysatoren (insbesondere denen der Seltenerdmetalle) anzunehmen ist, wonach eine Erhöhung der Aktivität durch erhöhte Vorbehandlungs-

[23] Die Temperatur wurde so hoch gewählt, um möglichst von Störungen durch Oberflächenvergiftung frei zu sein.

[24] Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 231 (1929); *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 453 (1938).

temperatur erzielt werden kann. Der Abfall der Aktivität bei der Vorbehandlungstemperatur von 845° ist aus dem Einschmelzen der aktiven Zentren zu erklären, da diese Temperatur bereits über dem Schmelzpunkt des Cers liegt.

Zusammenfassung.

Durch Anwendung besonderer Reinigungsverfahren wurden konstante Sättigungswerte von Wasserstoff an dem untersuchten Cermischmetall erzielt, die im Mittel um $\pm$ 0,37% um den theoretischen Wert für eine Verbindung vom Typ MeH_3 streuten. Dabei konnte gezeigt werden, daß Cermischmetall bei peinlichem Ausschluß von Sauerstoff und Wasserdampf auch ohne thermische Vorbehandlung schon bei Raumtemperatur Wasserstoff bis zur Sättigung aufnimmt.

Von früheren Autoren gefundene „Alterungs"erscheinungen konnten als oberflächenbedingt erklärt und ihr Auftreten beseitigt bzw. auf ein kleines Temperaturgebiet eingeschränkt werden.

Berechnungen von Gleichgewichtslagen für verschiedene Temperaturen und für die Annahme verschiedener Reaktionsendprodukte machen das Vorliegen einer Reaktion: $Ce + H_2 \rightleftarrows CeH_2$ wahrscheinlich, während die Reaktion: $Ce + 3/2\ H_2 \rightleftarrows CeH_3$ wohl ausgeschlossen werden muß.

Aus aufgenommenen Isosteren und aus Gleichgewichtsdrucken wurden Reaktionsenthalpien berechnet, die in guter Übereinstimmung mit kalorimetrischen Werten stehen. Die Reaktionsenthalpie bleibt bis zum Erreichen des Verhältnisses 1 Ce : 2 H konstant, um dann bis zum Sättigungswert stark abzufallen.

Im Anhang werden einige orientierende Versuche zur Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit bzw. der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion aufgeführt.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1945/46 am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck ausgeführt. Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle Frau Prof. Dr. *E. Cremer* meinen herzlichsten Dank auszusprechen für ihre wertvollen Anregungen und für die großzügige Förderung, die sie dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Zur Bindungsfrage bei den Hydriden der seltenen Erden.

Von

K. Dialer.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 23. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Nov. 1947.)

Die bisher in der Literatur vorhandenen Angaben über die Klassifizierung der Hydride der seltenen Erden zeigen ein ziemlich uneinheitliches Bild. So hat *G. F. Hüttig*[1] in seiner allgemeinen Systematik der festen Metall-Wasserstoffverbindungen als erster die Hydride der seltenen Erden unter die salzartigen Hydride mit Übergangscharakter eingereiht. *A. Sieverts* und *A. Gotta*[2] kamen auf Grund vergleichender Betrachtung von Dichte und Isothermenverlauf zur Anschauung, die Lanthaniden seien zur Klasse der halbmetallartigen Hydride zu rechnen. Aus raumchemischen Überlegungen heraus nahm dann *W. Biltz*[3] gegen diese Auffassung Stellung. *G. Hägg*[4] rechnete die Hydride der seltenen Erden wegen ihres metallartigen Aussehens und wegen gewisser Analogien mit den Boriden, Carbiden und Nitriden zu den metallartigen Verbindungen. In einer von *E. Pietsch*[5] veröffentlichten Tabelle finden sich die Hydride der seltenen Erden ebenfalls unter den metallartigen. Schließlich zählt *J. Longinescu*[6] sie wiederum zu den Verbindungen, in denen der Wasserstoff Anioncharakter hat.

Ein direkter experimenteller Nachweis für das Vorliegen einer polaren Bindung mit negativem Wasserstoff, wie er z. B. für das Lithiumhydrid durch Schmelzelektrolyse erbracht werden konnte, ist für die Hydride der seltenen Erden bis jetzt noch nicht gelungen. Ebenso konnte ein analytischer Entscheid — durch Aufschlämmen von Cer-Mischmetallhydrid

---

[1] Z. angew. Chem. **39**, 67 (1926).
[2] Z. anorg. Chem. **172**, 1 (1928).
[3] Z. anorg. Chem. **174**, 42 (1928).
[4] Z. physik. Chem. Abt. B **6**, 221 (1929).
[5] Z. Elektrochem. **39**, 577 (1933).
[6] Chem. Zbl. **34 II**, 1082.

in Wasser zum Nachweis von Metallkationen —, so wie ihn *E. Pietsch*[5] bei seinen Untersuchungen an Metallverbindungen mit atomarem Wasserstoff treffen konnte, bei eigenen orientierenden Versuchen nicht herbeigeführt werden.

Ohne uns daher auf einen einseitigen Standpunkt festlegen zu wollen — die bei den Lanthaniden, speziell ihren Hydriden vorherrschenden Bindungsverhältnisse sind wohl als typischer Übergangsfall zwischen den einzelnen Bindungsarten zu werten —, wollen wir mit den folgenden vergleichenden Betrachtungen zeigen, daß das Bild einer mindestens teilweise polaren Bindung mit den bisherigen Ergebnissen durchaus verträglich ist.

Dazu betrachten wir zuerst einmal die Reaktionsenthalpien. Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung von kalorimetrisch bestimmten Bildungswärmen bekannter fester Metallwasserstoffverbindungen. In Tab. 2 sind aus Gleichgewichtsdrucken berechnete Bildungswärmen verzeichnet. Wie die Tabellen zeigen, stehen die Hydride der seltenen Erden energetisch auf gleicher Stufe wie die zu den salzartigen Hydriden zählenden Wasserstoffverbindungen der Erdalkalimetalle. Deutlich davon abgesetzt liegen die wesentlich niedrigeren Werte für die typischen Vertreter der metallartigen Gruppe, wie z. B. das Palladium. Der gut ausgeprägte Sprung zwischen den beiden Klassen, sowohl was die molare Gasaufnahmefähigkeit als auch die dabei auftretende Wärmetönung anlangt, erfolgt zwischen der vierten und fünften Nebengruppe des periodischen Systems. Die Lanthaniden nehmen insofern eine Übergangsstellung ein, als zwar die ersten beiden Valenzen mit hoher Wärmetönung, d. h. also wahrscheinlich polar, betätigt werden, während der dritten Valenz wegen der Konzentrationsabhängigkeit ihrer Sorptionswärme[7] ein mehr lösungsartiger Charakter zuzuschreiben ist. Wahrscheinlich kann das dritte, auf ein Atom entfallende H-Atom nur so im Gitter angeordnet werden, daß es dabei von den schon vorhandenen H-Atomen wesentlich beeinflußt wird. Mit steigender Konzentration, also Zunahme am dritten H, wird diese Beeinflussung (Lockerung der Bindung) immer größer werden und damit die Sorptionsenergie immer mehr abnehmen.

Den Grund für das unterschiedliche Verhalten des dritten Valenzelektrons hat man wohl darin zu suchen, daß es nicht wie die beiden anderen Elektronen der äußersten 6 s-Schale, sondern der tieferen 5 d-Schale angehört. Unter der Voraussetzung, daß an sich die Möglichkeit einer polaren Bindung bestünde, kann man dazu noch die weitergehende Annahme treffen, daß die geringe Elektronenaffinität des Wasserstoffs nicht mehr ausreicht, um das wesentlich fester gebundene 5 d-Elektron vollständig aus seiner Schale zu lösen.

---

[7] S. voranstehende Mitteilung.

Tabelle 1.

Metall	g-Atom Metall pro Mol H_2	Sorptionswärme pro Mol H_2 kcal	Autor
Li	2	43,2	*Moers*, Z. anorg. Chem. **113**, 179 (1920)
Na	2	33,2	*Forcrand*, C. R. Acad. Sci. Paris **140**, 990 (1905)
K	2	ca. 24	*J. Sherman*, Physic. Rev. **11**, 93 (1932)
Rb	2	ca. 24	
Cs	2	ca. 24	
Ca	1	46,6	*Guntz* und *Benoit*, Ann. chim. phys. **20**, 5 (1923)
Sr	1	42,2	
Ba	1	40,9	
La	2/2,8	40,1	*Sieverts* und *Gotta*, Z. anorg. Chem. **172**, 27 (1928)
Ce	2/2,7	42,3	
Pr	2/2,8	39,5	
Ti	2/1,73	36,0	Dieselben, Z. anorg. Chem. **199**, 384 (1931)
Zr	2/1,92	40,5	Dieselben, Z. anorg. Chem. **187**, 155 (1930)
Ta	2/0,76	ca. 9	Dieselben, Z. anorg. Chem. **187**, 155 (1930)
Cr	7,2	3,8	Dieselben, Z. anorg. Chem. **172**, 27 (1928)
Ni		11,4	*Foresti*, Gazz. chim. ital. **53**, 487 (1923)
Pd	< 3	9,3	*Mond*, *Ramsay* und *Shields*, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **191**, 123 (1898)

Tabelle 2.

Metall	g-Atom Metall pro Mol H_2	Sorptions-Wärme pro Mol H_2 kcal	Autor
Li	2	44	*Hund* und *Moore jr.*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 332 (1935)
Ag	2	17	*Pietsch*, Z. Elektrochem. **39**, 577 (1933)
Ca	1	41,0	*Remy-Genneté*, Thèse Paris 1933
Ce	1	41,4	Voranstehende Mitteilung
Ta	2/5	ca. 13	*Pietsch*, Z. Elektrochem. **39**, 577 (1933)
Pd	4	8,7	*Gillespie* und *Hall*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1218 (1926).

Was den Isothermenverlauf und seine Heranziehung als Einteilungsprinzip anlangt, so kann dazu gesagt werden, daß auch bei den sicher polaren Hydriden wie denen der Alkalimetalle, weitgehend ähnliche Verhältnisse wie bei den Lanthaniden vorliegen. Auch die Alkali- und Erdalkalihydride stellen nämlich keine invariablen Festphasen dar, sondern es kann ihnen der Wasserstoff weitgehend entzogen werden und man erhält dabei als Bodenkörper einheitliche homogene Stoffe, deren Zersetzungsdruck vom Molverhältnis im Bodenkörper und von der Temperatur abhängig ist.[1] Auch die Tatsache, daß der Sättigungswert mit steigender Sorptionstemperatur abnimmt, stimmt mit den bei den Alkali- und Erdalkalihydriden anzutreffenden Verhältnissen überein.

Als wesentliches Kriterium für das Vorliegen einer salzartigen Bindung sahen *A. Sieverts* und *A. Gotta*[8] das Auftreten einer Gitterverengung an, wie sie die Hydride der ersten und zweiten Hauptgruppe des periodischen Systems aufweisen. Da die Reaktion der Lanthaniden mit dem Wasserstoff aber unter Gitteraufweitung vor sich geht, sahen sich die Autoren veranlaßt, diese der metallartigen Gruppe zuzuteilen. Dieses Argument, dem schon *W. Biltz*[3] auf Grund einer raumchemischen Auswertung der Dichten nicht zustimmen konnte, erscheint auch aus den folgenden Überlegungen heraus nicht zwingend. In Tab. 3 sind die aus röntgenographischen Daten gewonnenen Atom- und Ionenradien für Vertreter der drei verschiedenen Gruppen des periodischen Systems zusammengestellt. In Spalte 3 und 4 sind unter Annahme kugelförmigen Wirkungsbereiches[9] die entsprechenden Volumina berechnet. Spalte 5 enthält, als $\Delta V/n$ bezeichnet, denjenigen Raum, der pro Valenz frei wird, wenn ein Übergang vom neutralen zum ionisierten Metallatom erfolgt. In Spalte 6 ist das Volumen verzeichnet, das der negativ geladene Wasserstoff benötigt.

Tabelle 3.

Metall	1 Atomradius in Å	2 Ionenradius in Å	3 Atomvolumen	4 Ionenvolumen	5 $\Delta V/n$	6 Daten für H^-
Na	1,86[10]	0,98[10]	26,9	3,9	23,0	$r_{H^-} = 1{,}27$[10]
Rb	2,36[10]	1,49[10]	55,1	13,9	41,2	$r_{H^-} = 1{,}29$[12]
Ca	2,21[10]	1,06[10]	45,2	5,0	20,1	$V_{H^-} = 8{,}58$ bzw.
Ce	1,69[11]	1,18[10]	20,2	6,9	4,4	$= 8{,}96$

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß die Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle, bei denen das pro Valenz zur Verfügung stehende Volum $\Delta V/n$ wesentlich größer als das Volumen V_{H^-} des Wasserstoffanions ist, leicht unter Volumenverminderung entstehen können, während der bei der Ionisierung des Cers gewonnene Raum bei weitem nicht dazu ausreicht, den Volumbedarf des H-Anions zu decken.

In diesem Zusammenhang seien auch die Überlegungen von *G. Hägg*[4] erwähnt. *Hägg* vertritt nämlich die Ansicht, daß die Übergangselemente mit den Elementen der ersten Horizontalreihe wegen deren kleinen Atomradien (< 1 Å) metallartige Bindungen eingingen. Als Ausnahme

[8] Z. anorg. Chem. **172**, 27 (1928).

[9] Von Deformationserscheinungen und Packungseinflüssen sehen wir in erster Näherung ab.

[10] *V. M. Goldschmidt*, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII (1926).

[11] *M. L. Huggins*, Physic. Rev. **28**, 1086 (1926).

[12] *H. Bethe*, Z. Physik **57**, 815 (1929).

wird der Sauerstoff angeführt, der zwar auch einen Atomradius kleiner als 1 Å besitzt, der aber dennoch mit seinem größeren Ionenradius (1,3 Å) polare Bindungen mit den Übergangsmetallen eingeht. Die gleiche Ausnahmestellung kann nun aber auch für den Wasserstoff gefordert werden, da dessen Ionenradius ebenfalls größer als 1 Å, nämlich 1,27 Å ist.

Was das zweite von *Hägg* für seine Einteilung vorgebrachte Argument, nämlich das metallartige Aussehen, betrifft, so ist dazu einmal zu sagen, daß Metallglanz ein, wie der Autor selbst feststellt, nicht unbedingt zuverlässiges Kriterium für das Vorliegen einer metallischen Phase darstellt. Außerdem ist das Aussehen der von uns hergestellten Cer-Mischmetallhydride eher stumpf-schwarz als metallisch-glänzend zu nennen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch von der gitterenergetischen Seite her gegen die Annahme einer polaren Verbindung vom Typ MeH_2 wohl keine Bedenken vorliegen dürften. In Tab. 4, Spalte 2, sind die aus einem *Born*-[13]*Haber*schen[14] Kreisprozeß zu erwartenden Gitterenergien verzeichnet; Spalte 3 enthält die in Anlehnung an *J. Kasarnowsky*[15] mit Hilfe der *Born*schen Formel berechneten Gitterenergien. Wenn auch die Unsicherheit der letzteren Werte immerhin nicht unerheblich ist (zirka ± 15%), so dürfte doch aus der Tabelle hervorgehen, daß zwar die binären Wasserstoffverbindungen der seltenen Erden wahrscheinlich instabil sind, daß aber bei den Wasserstoffverbindungen vom Typ MeH_2 trotz der geringen Elektronenaffinität des Wasserstoffs die zu erwartenden Gitterenergien vollkommen ausreichen, um den Energiebedarf zur Ionisierung des Metalles und zur Dissoziation des Wasserstoffs (die Bildungs- und Sublimationsenergien fallen daneben wenig ins Gewicht) zu decken.

Tabelle 4.

Verbindung	Gitterenergie	
	aus Kreisprozeß berechnet	aus Moldichten berechnet
LaH [16]	219	190
LaH_2	530	610

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Arbeit über das System Cer Mischmetall-Wasserstoff wird gezeigt, daß die Annahme einer mindestens teilweise *polaren* Bindung bei den Hydriden der seltenen Erden mit den bisherigen Untersuchungsergebnissen verträglich ist. Das unterschiedliche Verhalten bei der Betätigung der dritten Valenz wird durch die Zugehörigkeit der Valenzelektronen zu verschiedenen Schalen erklärt, wobei einer Beeinflussung durch die bereits vorhandenen Wasserstoffatome eine zusätzliche Rolle zugeschrieben wird.

[13] *M. Born*, Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. **21**, 13, 679 (1919).

[14] *F. Haber*, Ebenda, S. 750 (zur Vereinfachung wurde, wie üblich, nur die Änderung der Gesamtenergie betrachtet).

[15] Z. Physik **38**, 12 (1926).

[16] Da für Ce keine vollständige Angaben über Ionisierungsenergien vorliegen, mußte La als Beispiel gewählt werden.

Über Phenolalkohole.

X. Mitteilung: Einführung von Rhodangruppen.

Von

E. Ziegler und H. Lüdde.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

Die Einführung von Rhodangruppen in organische Stoffe gelingt durch Umsatz von Halogenverbindungen mit anorganischen Rhodaniden. Auch intermidär entstehendes Dirhodan kann zur Synthese von Rhodaniden herangezogen werden. Ein zusammenfassender Überblick über die Rhodanierungsmethoden organischer Verbindungen ist von *H. P. Kaufmann*[1] gegeben worden.

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Studium der Einführung von Rhodangruppen in Phenolalkohole (Oxybenzylalkohole).

In der älteren Literatur ist bereits die Darstellung von Rhodanmethylphenolen, die sich von Phenolmonoalkoholen ableiten, beschrieben worden. *K. v. Auwers*[2] bzw. *O. Stephani*[3] haben solche Verbindungen über die entsprechenden Chlormethylabkömmlinge aufgebaut und näher untersucht.

Wir fanden einen anderen Weg, der uns auf Grund des Verhaltens der Phenolalkohole gegenüber konz. HCl aussichtsreich erschien. Die Phenolalkohole geben bei der Einwirkung von 12 n-HCl glatt die entsprechenden Chlormethylphenole.[4]

Da die Rhodanwasserstoffsäure[5] sowohl bezüglich ihrer Dissoziationskonstante als auch ihrem chemischen Verhalten den Halogenwasserstoff-

[1] Z. angew. Chem. **54**, 195 (1941).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4256 (1901); *K. Auwers* und *C. Schumann*, ebenda **34**, 4267 (1901).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4283 (1901).

[4] *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 731 (1944).

[5] *W. Ostwald*, J. prakt. Chem. **32**, N. F. 305 (1885).

säuren sehr nahesteht, mußte die Bildung von Rhodanmethylphenolen durch direkte Einwirkung von HSCN auf Oxymethylphenole möglich sein.

Versuche, die mit einer wäßrigen Lösung von p-Kresoldialkohol (I), KSCN und Salzsäure bei 70° durchgeführt wurden, ergaben folgendes: Bei kurzer Reaktionszeit (1 bis 2 Min.) bildete sich in einer Ausbeute von etwa 85% das 2-Rhodanmethyl-4-methyl-6-oxymethyl-phenol (II). Bei längerer Einwirkung von HSCN (5 bis 15 Min.) sinkt die Ausbeute an Monorhodanid II ab, daneben entsteht in steigendem Maße das 2,6-Dirhodanmethyl-4-methyl-phenol (III) (Tabelle 1).

Tabelle 1.

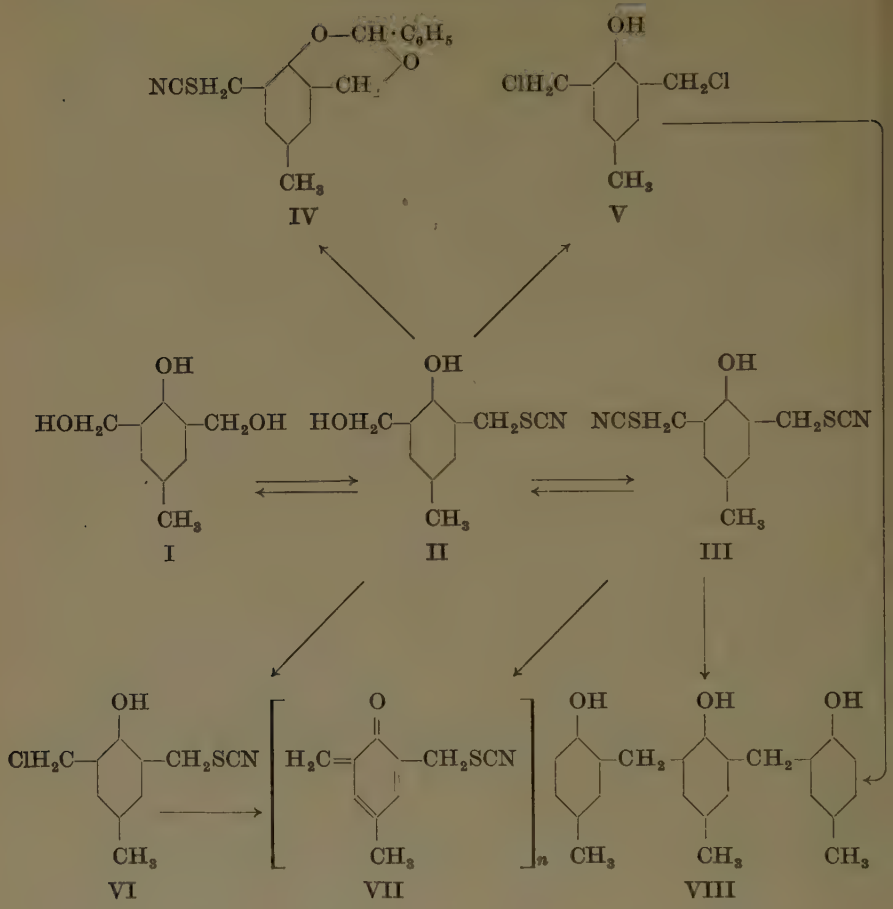
Versuchsdauer	% Monorhodanid II	% Dirhodanid III
1 bis 2 Min.	85%	5%
5 „	37%	20%
10 „	20%	47%
15 „	11%	41%
20 „	1,1%	35%
über 20 Min.	verharzt	verharzt

Die Einführung von Rhodangruppen gelingt genau so gut, wenn an Stelle von Salzsäure die zur Entbindung der HSCN notwendige Menge H_2SO_4 angewandt wird. Daß die genannten Mineralsäuren aber nicht in die Reaktion eingreifen, geht aus einem positiven Versuch mit reiner HSCN hervor.

Das Monorhodanid II gibt, in Alkohol gelöst, mit wäßriger Ferrichloridlösung die für o-Oxy-benzylalkohole charakteristische Blaufärbung. Mit Benzaldehyd und konz. HCl setzt sich das Monorhodanid II zum 6-Methyl-8-rhodanmethyl-2-phenyl-benzo-1,3-dioxan (IV) um, während es in acetonischer Lösung mit 12 n-HCl 2-Rhodanmethyl-4-methyl-6-chlormethyl-phenol (VI) bildet. Da sowohl die Rhodangruppe als auch das Chlor starke Neigung zeigen, sich bei Anwesenheit von alkalisch wirkenden Stoffen in Form von HSCN bzw. HCl abzuspalten, wurde das diesbezügliche Verhalten der Verbindung VI untersucht. Das Chlor erwies sich als weitaus reaktionsfähiger, denn als Spaltprodukte konnten nur HCl und das amorphe, polymere Chinonmethyd VII gefaßt werden. Dieser Befund stimmt mit den Angaben *K. v. Auwers*,[2] der bezüglich der Beweglichkeit der Substituenten folgende Reihe aufstellte, überein.

$$Cl > Br > I > NO_2 > SCN.$$

Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von 2-Rhodanmethyl-4-methyl-6-oxymethyl-phenol (II) in Benzol entsteht jedoch das 2,6-Di-



chlormethyl-4-methyl-phenol (V). Die Behandlung des Monorhodanids II mit wäßrigen Laugen führt zur Abspaltung von HSCN und Bildung eines polymeren Chinonmethides, die Einwirkung von wäßrigem Aceton dagegen bewirkt eine Verseifung unter Rückbildung von p-Kresoldialkohol (I). HSCN führt das Monorhodanid II in das Dirhodanid III über.

Das 2,6-Dirhodanmethyl-4-methyl-phenol (III) verhält sich im wesentlichen wie das Monorhodanid II. Durch wäßriges Aceton wird der Ausgangsalkohol I rückgebildet, wäßrige Lauge führt zum Chinonmethid VII. Gegenüber Phenolen verhält sich das Dirhodanid analog dem 2,6-Dichlormethyl-4-methyl-phenol (V), denn beide geben mit p-Kresol — das Dirhodanid allerdings merklich langsamer — die Dreikernverbindung[6] VIII.

[6] *M. Koebner*, Z. angew. Chem. **46**, 251 (1933).

Die von uns beobachtete direkte Einführung von Rhodangruppen in Phenolalkohole mittels HSCN bietet gegenüber der alten Methode, nach der *K. v. Auwers*[2] bzw. *O. Stephani*[3] gearbeitet haben, große Vorteile, da der Umweg über die Chlormethylphenole hinfällig geworden ist. Während bei der Einwirkung von 12 n-Salzsäure auf p-Kresoldialkohol (I) nur die Endstufe, das 2,6-Dichlormethyl-4-methyl-phenol[4] (V) isoliert werden konnte, hat man es bei der Umsetzung mit HSCN durch Variation der Reaktionszeiten in der Hand, das als Zwischenverbindung auftretende Monorhodanid II zu fassen.

Experimenteller Teil.

1. *2-Rhodanmethyl-4-methyl-6-oxymethyl-phenol (II).*

a) 0,85 g p-Kresoldialkohol (I) und 1 g Kaliumrhodanid wurden in 50 ccm Wasser bei 50° gelöst, 5 ccm konz. HCl zugefügt und 1 bis 2 Min. auf 70° erwärmt. Durch rasches Abkühlen der milchigen Suspension schieden sich nach 5 bis 6 Stunden lange, farblose Nadeln ab. Die nach Umkristallisieren aus Cyclohexan gereinigte Verbindung schmolz bei 86°.

Ihre alkoholische Lösung gab mit wäßriger $FeCl_3$-Lösung die für o-Oxy-benzylalkohole charakteristische Blaufärbung. Bei Behandlung mit verdünnten wäßrigen Alkalien trat Zersetzung ein.

$C_{10}H_{11}OSN$. Ber. C 57,39, H 5,29, N 6,69.
Gef. C 57,89, H 5,11, N 6,27.

b) 0,85 g p-Kresoldialkohol (I) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und bei 70° mit 15 ccm wäßriger Rhodanwasserstoffsäure umgesetzt. Das entstandene Produkt war mit dem unter 1a beschriebenen identisch.

2. *6-Methyl-8-rhodanmethyl-2-phenyl-benzo-1,3-dioxan (IV).*

0,2 g Monorhodanid II und 0,1 g Benzaldehyd wurden mit 1 ccm 9 n-HCl übergossen und 24 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nach Ausschütteln mit verdünnter wäßriger Natronlauge fielen aus verdünntem Alkohol kleine, farblose Kristalle vom Schmp. 111,5° an. Ausbeute 0,11 g.

$C_{17}H_{15}O_2NS$. Ber. C 68,67, H 5,10.
Gef. C 68,78, H 5,03.

3. *2-Rhodanmethyl-4-methyl-6-chlormethyl-phenol (VI).*

Eine Lösung von 0,1 g Monorhodanid II in wenig Aceton wurde mit 2 ccm konz. HCl etwa 1 bis 2 Min. auf 50° erwärmt. Nach raschem Abkühlen und Zugabe von Wasser schieden sich Kristalle ab. Aus Petroläther lange, zu Sternchen verwachsene Nadeln vom Schmp. 103°. Wäßrige Alkalien bzw. häufiges Umkristallisieren und starkes Erhitzen zersetzen die Substanz.

$C_{10}H_{10}OSNCl$. Ber. C 52,75, H 4,42, N 6,16.
Gef. C 53,16, H 4,55, N 6,45.

4. *Zersetzung von VI mittels wäßriger Alkalien.*

0,5 g 2-Rhodanmethyl-4-methyl-6-chlormethyl-phenol (VI) wurden in Äther gelöst und mit einer verdünnten wäßrigen Natriumacetatlösung geschüttelt. Es trat sofort Gelbfärbung der Lösung ein.

In der wäßrigen Lösung konnte mit Hilfe von Silbernitrat lediglich Chlor in Form von AgCl nachgewiesen werden.

Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten einen Niederschlag, der Schwefel und Stickstoff, dagegen kein Chlor enthielt.

5. *2,6-Dichlormethyl-4-methyl-phenol*[4] *(V).*

In eine Lösung von 0,2 g Monorhodanid II in Benzol wurde 2 bis 3 Stunden HCl-Gas eingeleitet. Nach Eindunsten des Benzols im Vakuum verblieb ein kristalliner Niederschlag, der aus Petroläther umkristallisiert wurde. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 86°.

$C_9H_{10}Cl_2$. Ber. Cl 34,58. Gef. Cl 34,03.

6. *Verseifung des Monorhodanides II.*

0,1 g Monorhodanid II wurde in wenig heißem Aceton gelöst und ungefähr dieselbe Menge heißen Wassers zugetropft. Nach Verdunsten des Wassers im Vakuum verblieben rhombische Plättchen, die bei 129 bis 130° schmolzen und sich mit p-Kresoldialkohol identisch erwiesen.

7. *2,6-Dirhodanmethyl-4-methyl-phenol (III).*

a) Eine Lösung von 0,85 g p-Kresoldialkohol und 1 g KCNS in 50 ccm Wasser wurde mit 5 ccm konz. HCl versetzt und 10 Min. auf 70° erwärmt. Nach anfänglicher Trübung schieden sich allmählich Öltröpfchen ab, die nach dem Abkühlen kristallin erstarrten. Nach 24 Stunden fielen noch feine Nadeln aus, die als Monorhodanid II erkannt wurden. Das Dirhodanid kristallisiert aus Alkohol in kleinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln und schmilzt bei 132°.

Die in Alkohol gelöste Substanz gab mit wäßriger $FeCl_3$-Lösung eine intensive Rotfärbung. Häufiges Umkristallisieren bzw. starkes Erhitzen zersetzt die Verbindung. Wäßrige Alkalien bewirken eine intramolekulare Abspaltung von HSCN.

$C_{11}H_{10}OS_2N_2$. Ber. C 52,77, H 4,02, N 11,1.
Gef. C 52,46, H 4,25, N 10,5.

b) 0,1 g Monorhodanid II wurden in 5 ccm H_2O bei 50° gelöst, 0,15 g KSCN und 2 ccm konz. HCl zugegeben und 10 Min. auf 70° er-

wärmt. Weitere Aufarbeitung wie unter 6a beschrieben. Schmp. und Mischschmp. 132°.

8. *2,6-Bis-(2-oxy-5-methyl-benzyl)-p-kresol (VIII).*

Eine Mischung von 0,13 g Dirhodanid III und 0,32 g p-Kresol wurde 2 Stunden auf 100° erhitzt. Eine heftige HSCN-Entwicklung machte sich anfangs bemerkbar. Nach 24stündigem Stehen war die Masse kristallin erstarrt. Aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 213 bis 214°. Sie erwiesen sich identisch mit dem von *M. Koebner*[6] dargestellten Dreikernprodukt.

Die Reduktion des Oxysparteins zum Spartein.

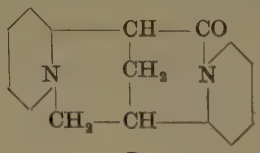
Von

F. Galinovsky und H. Schmid.

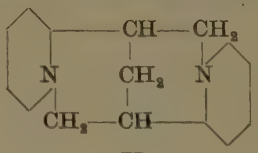
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1947.)

Die Alkaloide der Sparteingruppe, die Lactamcharakter besitzen, also entweder wie das Lupanin und Aphyllin (Aphyllidin) einen α-Norlupinonring oder wie das Anagyrin an Stelle des α-Piperidonringes im Norlupinonkern einen α-Pyridonring enthalten, konnten auf verschiedene Weise in das Spartein, den sauerstofffreien und gesättigten Stammkörper, übergeführt werden. So wurde das Lupanin[1] mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und das Anagyrin[2] und Aphyllidin[3] elektrolytisch nach Tafel zum Spartein reduziert. Neuerdings[4] gelang es auch, diese erwähnten Alkaloide durch Hydrierung, bei Anwesenheit eines wirksamen Platinkatalysators, glatt in das Spartein überzuführen. Diese erfolgreichen Reduktionsversuche waren wichtig für die Ermittlung der Konstitution bzw. des C—H—N-Gerüstes der Alkaloide der Sparteingruppe.



I



II

Im Gegensatz dazu ist es bisher nicht gelungen, das nur künstlich erhaltene Oxyspartein (I), das ebenfalls eine Lactamgruppe besitzt und aus Spartein durch schonende Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumferricyanid entsteht, zu Spartein (II) zu reduzieren. Von *Clemo* und

[1] *G. R. Clemo, R. Raper* und *Ch. Tenniswood*, J. chem. Soc. London **1931**, 429.

[2] *H. R. Ing*, J. chem. Soc. London **1933**, 504.

[3] *A. Orechoff* und *S. Norkina*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1845 (1934).

[4] *F. Galinovsky* und *E. Stern*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 132 (1944).

Raper[5] mit verschiedenen Reduktionsmitteln, auch elektrolytisch durchgeführte Versuche blieben ergebnislos, ebenso Versuche, Oxyspartein mit katalytisch erregtem Wasserstoff zu reduzieren.[4] Da das d, l-Oxyspartein, wie wir vor kurzem zeigen konnten,[6] synthetisch auf relativ einfachem Weg erhalten werden kann, war die Ausarbeitung einer Reduktionsmethode für das Oxyspartein im Hinblick auf die Synthese des Sparteins selbst von Bedeutung.

Wir haben deshalb die Versuche zur elektrolytischen Reduktion des Oxysparteins nach *Tafel*[7] in schwefelsaurer Lösung mit Elektroden aus reinem Blei wieder aufgenommen, da die elektrolytische Reduktion zu den energischesten Reduktionsmethoden zählt und damit noch bei Verbindungen Erfolge erzielt wurden, bei denen andere Reduktionsmethoden versagt hatten. Weiters hat sich schon des öfteren gezeigt, daß elektrolytische Reduktionsversuche nur durch Verwendung von Kathoden aus unreinem Blei ergebnislos blieben. Schon bei unseren ersten Versuchen, die wir mit l-Oxyspartein in 50%iger Schwefelsäure unter Verwendung von reinen Bleielektroden durchführten, zeigte sich, daß Reduktion zum Spartein eintritt. Das Oxyspartein erwies sich im Vergleich mit den Alkaloiden von Lactamcharakter aber auch hier als eine schwer reduzierbare Verbindung, bei Reduktionsbedingungen, die sich sonst für Lactame am günstigsten erwiesen hatten, wurde nur eine geringere Ausbeute an Spartein erzielt. Vor allem die Dauer der Reduktion erwies sich für die Ausbeute an Reduktionsprodukt ausschlaggebend. Unter den besterprobten Bedingungen, wie sie im experimentellen Teil beschrieben sind, wurde das l-Oxyspartein (I) in durchschnittlich 60%iger Ausbeute in l-Spartein (II) übergeführt. Das Reduktionsprodukt war nach allen Eigenschaften identisch mit dem natürlichen l-Spartein.

Mit der nun gelungenen Reduktion des l-Oxysparteins zum l-Spartein ist auch die Weiterführung der Oxysparteinsynthese[6] bis zum Spartein selbst im Prinzip gegeben. Darüber und über die Spaltung der synthetischen Verbindungen in die optischen Antipoden werden wir in Kürze berichten.

Experimenteller Teil.

Durch Variieren der Reduktionsbedingungen wurde das zur Erzielung der optimalen Ausbeute geeignete Verfahren ermittelt. Es zeigte sich, daß die Ausbeute an Spartein von der Dauer der Elektrolyse, von der Beschaffenheit der Bleioberfläche und von der Konzentration der H_2SO_4 sehr abhängig ist. Bei Verwendung von 50%iger H_2SO_4 wurden bessere Resultate erzielt als mit 30%iger H_2SO_4 als Lösungsmittel. Es war

[5] J. chem. Soc. London **1929**, 1932.

[6] *F. Galinovsky* und *G. Kainz*, Mh. Chem. **77**, 137 (1947). S. auch *G. R. Clemo*, *W. Mc G. Morgan* und *R. Raper*, J. chem. Soc. London **1936**, 1025.

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2209 (1900).

weiters zweckmäßig, während der Reduktion etwa in der Mitte zu unterbrechen und die Kathode frisch zu formieren.

Folgende Bedingungen erwiesen sich schließlich zur Erzielung einer guten Ausbeute an Spartein als die günstigsten:

1 g reines Oxyspartein vom Schmp. 87° wurde in 110 ccm 50%iger Schwefelsäure an einer Bleielektrode,[8] die zuerst formiert worden war, 24 Stunden lang bei einer Stromstärke von 34 A und einer Stromdichte von 0,12 A/qcm elektrolytisch reduziert. Um die Stromstärke konstant zu halten, wurde jede Stunde in den Kathodenraum 3 ccm konz. H_2SO_4 nachgegeben. Nach 13 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen. Die Lösung wurde mit wenig 50%iger H_2SO_4 von der Kathode abgespült, dann wurden die Elektroden in 20%iger H_2SO_4 wieder frisch formiert und die Reduktion noch 11 Stunden fortgesetzt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt, zuerst mit fester Soda neutralisiert, dann mit konz. NaOH alkalisch gemacht und das Spartein mit Wasserdampf übergetrieben. Das schwach alkalische Destillat wurde mit verd. HCl angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Das zur Gewichtskonstanz gebrachte Hydrochlorid wog 0,75 g (62% d. Th.).

Das l-Spartein wurde aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit Lauge in Freiheit gesetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand destilliert. Es ging bei 12 Torr und 155 bis 160° Luftbadtemperatur als farblose Flüssigkeit über. Das aus Methanol gefällte und umgelöste Dipikrat schmolz bei 205° (u. Zers.) und zeigte mit dem Dipikrat des l-Sparteins vom gleichen Schmelzpunkt keine Schmelzpunktsdepression.

Drehung: $\alpha_D^{18} = -1{,}07°$ (abs. Äthylalkohol, $c = 13{,}06$, 0,5 dm-Rohr);
$[\alpha]_D^{18} = -16{,}04°$ (für l-Spartein ist angegeben: $[\alpha]_D^{18} = -16{,}3°$).

---

[8] Die verwendete Apparatur ist genau beschrieben bei *E. Späth* und *F. Breusch*, Mh. Chem. **50**, 351 (1928); nur wurde auch ein becherförmiges Kathodengefäß von kleinerem Ausmaße (Durchmesser 85 mm) verwendet.

Chromatographische Trennung epimerer Sterinalkohole.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

F. Galinovsky und O. Vogl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1948.)

Zur Trennung der epimeren Sterinalkohole Cholestanol-Epicholestanol, Cholesterin-Epicholesterin, Allocholesterin-Epiallocholesterin u. a. m., die deshalb wichtig ist, da man bei der präparativen Darstellung eines der Epimeren meist von einem Gemisch der epimeren Alkohole ausgeht — welches z. B. durch Reduktion des entsprechenden Ketons erhalten wird —, verwendete man bisher hauptsächlich die Digitoninmethode. Sie beruht darauf, daß die Sterine mit der Oxygruppe in β-Stellung (Cholestanol, Cholesterin, Allocholesterin) im Gegensatz zu den epi(α)-Verbindungen mit Digitonin schwer lösliche Additionsverbindungen geben. Bei Darstellung größerer Mengen eines der Isomeren aus dem Steringemisch wurden auch, vor allem um die Verwendung des kostspieligen Digitonins zu umgehen, gelegentlich andere etwas umständlichere Methoden angewendet.[1]

Wir haben nun gefunden, daß sich die Trennung der genannten Epimerenpaare auch chromatographisch leicht und in einfacher Weise bewerkstelligen läßt. Bei der Verwendung von Aluminiumoxyd als Adsorbens war der Unterschied der Adsorption der genannten epimeren Sterinalkohole groß genug, daß nach der Methode des „flüssigen Chromatogramms" eine glatte Trennung der Epimeren erzielt wurde. Die Sterinalkohole mit der Oxygruppe in α-Stellung konnten mit einem Benzin-Benzolgemisch eluiert werden, während die β-Verbindungen fester am Aluminiumoxyd haften blieben und daraus mit Äther extrahiert wurden. Die Sterinalkohole zeigten sogleich oder nach einmaligem Umlösen den richtigen Schmelzpunkt.

Die relativ leichte chromatographische Trennbarkeit der epimeren Sterinalkohole erscheint bemerkenswert, aber nicht überraschend, da schon das Gelingen einer einfachen chromatographischen Trennung von Koprosterin und Cholestanol[2] erwiesen hat, daß bei den Sterinalkoholen sterische Unterschiede bezüglich der Haftfestigkeit an Aluminiumoxyd mehr ins Gewicht fallen als geringe Unterschiede im Grad der Sättigung.

---

[1] Siehe Trennung Cholesterin-Epicholesterin, *R. E. Marker, O. Kamm, T. S. Oakwood* und *J. F. Laucius*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1949 (1936).

[2] *A. v. Christiani* und *Valerie Eck*, Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. **280**, 127 (1944).

Die stärkere Adsorption der β-Alkohole an Aluminiumoxyd entspricht auch ihrer Fähigkeit, mit Digitonin Molekülverbindungen zu bilden.

Die chromatographische Trennungsmethode für epimere Sterinalkohole ist, vor allem wenn nur Gemische der beiden Epimeren vorliegen, durchaus geeignet, die Digitoninmethode zu ersetzen. Auch zur Darstellung größerer Mengen eines der Epimeren ist sie, wie wir bei der Darstellung von Allocholesterin aus dem Gemisch der epimeren Alkohole, das man bei der Reduktion von Cholestenon nach *Meerwein-Ponndorf* erhält, gefunden haben, durchaus brauchbar. Über diesen Versuch soll später in einem anderen Zusammenhang berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Es wurde ein Chromatogrammrohr (Weite 16 mm) mit Hahn verwendet. Als Adsorbens diente Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*), als Lösungsmittel Benzin vom Sdp. 62 bis 65°.

Trennung von Cholestanol und Epicholestanol: Ein Gemisch von 0,297 g Cholestanol und 0,238 g Epicholestanol wurde in 40 ccm Benzin gelöst und auf eine Al_2O_3-Säule von 20 cm Länge (37 g Al_2O_3), die mit Benzin benetzt worden war, gebracht. Dann wurde unter schwachem Saugen mit 100 ccm Benzin-Benzol 1 : 1 nachgewaschen. Das Eluat hinterließ einen kristallisierten Rückstand, der die Hauptmenge des Epicholestanols (0,17 g, Schmp. 184°) enthielt. Der Rest wurde durch weiteres Eluieren mit 50 ccm Benzol erhalten. Nach dem Umlösen aus Aceton Schmp. 186°. Das in der Al_2O_3-Säule haftengebliebene Cholestanol wurde daraus durch Extraktion mit Äther im Soxhlet erhalten. Schmp. 140 bis 141°, nach Umlösen aus Aceton Schmp. 141 bis 142°.

Trennung von Cholesterin und Epicholesterin: Ein Gemisch von 0,204 g Cholesterin und 0,102 g Epicholesterin[3] wurde in 10 ccm Benzin auf eine Al_2O_3-Säule (Länge 15 cm, 20 g Al_2O_3) gebracht. Durch Eluieren mit 100 ccm Benzin-Benzol 1 : 1 wurden 0,102 g kristallisiertes Produkt erhalten, das bei 140° schmolz und nach dem Umlösen aus Äthylalkohol den in der Literatur für Epicholesterin angegebenen Schmp. von 141° zeigte. (Der Mischschmp. mit Cholesterin ergab eine Depression.) Das Cholesterin wurde mit Äther aus dem Adsorbens extrahiert, nach dem Umlösen aus Alkohol Schmp. 148°.

---

[3] *L. Ruzicka* und *M. W. Goldberg*, Helv. chim. acta **19**, 1409 (1936). *R. E. Marker*, *T. S. Oakwood* und *H. M. Crooks*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 481 (1936); siehe auch unter 1.

Strukturanaloge krebserzeugender Verbindungen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Adolf Müller.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Juli 1948. Vorzulegen in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Wie aus zahlreichen Arbeiten bekannt, zeigt eine Reihe von Verbindungen, die mehr oder weniger strukturelle Ähnlichkeit mit krebserzeugenden Kohlenwasserstoffen aufweisen, im Tierversuch meist eine im Vergleich zu diesen schwächere oder keine Wirksamkeit. Bei Anwendung eines Gemisches eines stark wirksamen Carcinogens und eines schwach wirksamen strukturell ähnlichen konnte man in manchen Fällen verzögerte Krebsbildung und Lebensverlängerung gegenüber der Wirkung des ersteren allein beobachten. Zur Erklärung wird eine Konkurrenz der beiden Agenzien um Plätze an Rezeptoren in den Zellen angenommen.[1]

In folgender Betrachtung soll versucht werden, Gesichtspunkte für die Suche nach eventuellen *Antagonisten krebserzeugender Verbindungen* zu gewinnen.

Die sehr schwache krebserzeugende Wirkung des 1,2-Benzanthracens wird durch den Eintritt von Methylgruppen in das Molekül verstärkt. Bei Monomethylderivaten besteht eine Bevorzugung der Stellungen 6, 5, 9 und 10 (nach zunehmender Wirksamkeit). Sehr wirksam sind die Dimethylsubstitutionen 5,6, 5,9, 5,10 und 9,10, noch wirksamer ist die Trimethylsubstitution 5, 9, 10, während Tetramethylsubstitution die Wirksamkeit wieder absinken läßt. 6,7-Dimethyl-1,2-benzanthracen ist jedoch schwächer wirksam als 6-Methyl-1,2-benzanthracen und 1′,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen ist unwirksam. Der Ersatz der 5,10-ständigen Methylgruppen durch die Dimethylengruppe ergibt das stark krebserzeugende Cholanthren.[2]

In ähnlicher Weise sind die Methylgruppen im Molekül des Lactoflavins für seine Vitamin-B_2-Wirkung von wesentlicher Bedeutung. Fehlen beide Methylgruppen, so ist die Verbindung unwirksam,[3] während 6-Methyl-9-*d*-riboflavin und 7-Methyl-9-*d*-riboflavin noch gute Wachstumswirkung zeigen.[4] Die Umstellung der Methylgruppen von 6,7 nach 5,7 oder 6,8 läßt die biologische Wirksamkeit verschwinden, die Fähigkeit zur Bildung einer katalytisch wirksamen Eiweißverbindung bleibt noch erhalten, wenn man

---

[1] *N. P. Buu-Hoï, P. Cagniant, R. Daudel, A. Lacassagne, J. Lecocq, G. Rudali*, C. R. Soc. Biol. **138**, 16, 282 (1944); **139**, 485, 955 (1945); **140**, 234 (1946); C. R. Acad. Sci. Paris **218**, 648, 792 (1944); Brit. J. exp. Pathol. **26**, 5 (1945). — Die hier angeführte Literatur ist nicht vollständig.

[2] Siehe hierzu etwa *H. v. Euler* und *B. Skarzynski*, Biochemie der Tumoren, Stuttgart 1942. S. 90ff; *A. Haddow*, Endeavour **2**, 30f. (1943).

[3] *R. Kuhn* und *H. Rudy*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2562 (1936).

[4] *P. Karrer* und Mitarbeiter (nach Versuchen von *H. v. Euler* und *M. Malmberg*), Helv. chim. Acta **18**, 1344, 1144 (1935).

die 6,7-ständigen Methylgruppen durch die Tetramethylen- oder Trimethylenkette ersetzt.[5]

Ferner ist es bekannt, daß die Vitamin-K-Wirkung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon und 2-Oxy-3-methyl-1,4-naphthochinon (Phthiocol) beträchtlich absinkt, wenn man Methyl durch Wasserstoff ersetzt.[6]

Somit scheint sich eine Parallele hinsichtlich der Bedeutung der Methylgruppen für die biologische Wirksamkeit der obigen Verbindungen zu ergeben.

Nach *R. Kuhn* und Mitarbeitern[7] ist 6,7-Dichlor-9-*d*-riboflavin ein Antagonist des Lactoflavins. Nach *P. Meunier* und Mitarbeitern[8] hemmt 3-Chlor- und 3-Brom-4-oxycumarin, nach *K. P. Link* und Mitarbeitern[9] auch 4-Oxy-3-phenylcumarin die Blutgerinnung, wogegen 4-Oxy-3-methylcumarin sich ähnlich wie ein Vitamin K verhält. Die gleiche gegensätzliche Beziehung besteht anscheinend im wesentlichen zwischen 2-Chlor-1,4-naphthochinon und 2-Methyl-1,4-naphthochinon und ebenso zwischen 2-Oxy-3-chlor-1,4-naphthochinon und 2-Oxy-3-methyl-1,4-naphthochinon.[10]

Danach erscheint eine systematische, möglichst umfassende Prüfung wünschenswert, wie sich die Einführung gewisser Substituenten statt Methyl in die für die krebserzeugende Wirksamkeit des 1,2-Benzanthracens und verwandter Verbindungen wichtigen Stellungen auswirken würde (Erhaltung der krebserzeugenden Wirksamkeit, relative Unwirksamkeit, eventuelle antagonistische Wirkung). Außer oder neben Halogen kommen als Substituenten mit Rücksicht auf verschiedentlich beobachtete isomorphe Vertretbarkeit[10, 11] nach dem Hydridverschiebungssatz von *Grimm* insbesondere Hydroxyl und die Aminogruppe und vielleicht auch Phenyl in Betracht. Von den einfachsten Körpern dieser Art scheinen 10-Amino-[12] und 10-Chlor-1,2-benzanthracen[13] krebserzeugend, 10-Oxy-[12] und 10-Brom-1,2-benzanthracen[13] nicht krebserzeugend zu wirken.

---

[5] *R. Kuhn* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1302 (1937).

[6] Siehe hierzu *H. Dam, J. Glavind* und *P. Karrer*, Helv. chim. Acta **23**, 224 (1940) und etwa die Übersicht von *W. Weidel*, Naturwiss. **28**, 137 (1940).

[7] *R. Kuhn, F. Weygand* und *E. F. Möller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1044 (1943).

[8] *P. Meunier* und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **29**, 1291 (1946); C. R. Acad. Sci. Paris **224**, 1666 (1947).

[9] *K. P. Link* und Mitarbeiter, J. biol. Chem. **153**, 10 (1944).

[10] *P. Meunier, Ch. Mentzer* und *N. P. Buu-Hoï*, Bull. Soc. chim. biol. **27**, 191 (1945). Bezüglich 2-Oxy-3-chlor-1,4-naphthochinon und Phthiocol siehe auch *W. Alcalay* und *M. Odier*, Schweiz. Z. Pathol. Bakteriol. **10**, 238ff. (1947).

[11] Siehe u. a. *P. Meunier*, Bull. Soc. chim. France **12**, 517 (1945).

[12] *M. J. Shear, J. Leiter* und *A. Perault*, J. Natl. CancerInst. **1**, 303 (1940).

[13] *A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï, N. Hoan* und *G. Rudali*, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1853 (1948).

Auf eine andere Möglichkeit, zu eventuellen Antagonisten krebserzeugender Verbindungen zu gelangen, kann vielleicht auf Grund folgender Beobachtungen über die Umkehrung der physiologischen Wirkung durch „Verdopplung" des Moleküls geschlossen werden.

Nach *R. Kuhn* und Mitarbeitern[14] ist 4,4'-Diaminobenzil ein Antagonist der *p*-Aminobenzoesäure in bezug auf das Wachstum von Milchsäurebakterien. Nach *P. Meunier* und Mitarbeitern[8] vermindert 4-Oxy-3-methylcumarin die hämorrhagische Wirkung des 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarins) und wirkt 3,3'-Methylen-bis-(2-oxy-1,4-naphthochinon) wie ein Antivitamin K im Gegensatz zu dem Vitamin-K-aktiven Phthiocol. Nach *J. Lévy* und Mitarbeitern[15] zeigt 2,2'-(Di-*p*-methylphenoxy)-diäthylamin, $(p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4OCH_2CH_2)_2NH$, eine antagonistische Wirkung gegenüber 2-(*p*-Methylphenoxy)-äthylamin, $p\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2\text{-}CH_2NH_2$, im Bereich des autonomen Nervensystems.

Im vorliegenden Zusammenhang dürfte daher z. B. das (anscheinend) bereits bekannte 10,10'-Methylen-bis-(1,2-benzanthracen) [10,10'-Di-(1,2-benzanthranyl)-methan][16] Interesse beanspruchen oder etwa das bis jetzt unbekannte 10,10'-Methylen-bis-(9-methylanthracen) [10,10'-Di-(9-methylanthranyl)-methan].

Im hiesigen Laboratorium wurden bis jetzt in Gemeinschaft mit *F. G. Hanke* und *W. Konar* unter anderen folgende noch nicht bekannte Verbindungen hergestellt (Schmelzpunkte korrigiert):

9,10-*Dichlor*-1,2-*benzanthracen*, Schmp. 132—132,5°, (Oxydation mit CrO_3 in Eisessig gibt 1,2-Benzanthrachinon-(9,10); 9,9,10,10-*Tetrachlor*-9,10-*dihydro*-1,2-*benzanthracen*, Schmp. 190° u. Zers.: 9,10,10-*Tribrom*-9,10-*dihydro*-1,2-*benzanthracen*, Schmp. 150° u. Zers.

---

[14] *R. Kuhn, E. F. Möller* und *G. Wendt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 405 (1943).

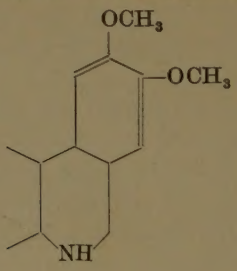
[15] *L. Buchel, D. Kohler* und *J. Lévy*, C. R. Acad. Sci. Paris **224**, 299 (1947), Bull. Soc. chim. biol. **29**, 343, 788 (1947).

[16] *G. M. Badger* und *J. W. Cook*, J. chem. Soc. London **1939**, 804.

Errata.

In der Arbeit „Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. IV. Mitteilung: Hemmungswirkungen verschiedener Antibiotica auf die Eiweißspaltung durch Papain" von *O. Hoffmann-Ostenhof* und *E. Biach* [Mh. Chem. 78, 53 (1948)] ist auf S. 54, Zeile 12 v. u. an Stelle von „den" „denjenigen", weiters auf S. 57, Zeile 7 v. u. „keine" an Stelle von „eine" zu lesen.

In der Arbeit „Zur Konstitution des Emetins" von *E. Späth* † und *M. Pailer* [Mh. Chem. 78, 348 (1948)] ist auf S. 349, Zeile 10 Pyridin-2,3,4-tricarbonsäure durch Pyridin-2,4,5-tricarbonsäure zu ersetzen und der rechte Teil der Formel XVII (S. 355) folgendermaßen zu ändern:



In der Arbeit „Über binäre flüssige Mischungen I" von *H. Tschamler* [Mh. Chem. 79, 162 (1948)] soll auf S. 163, Zeile 2 und S. 177, Zeile 6 statt „isothermes Kalorimeter" richtig „*nicht* isothermes Kalorimeter" stehen.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52. — 101/48/4/221.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitte lungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Kunze, F. Über den Zusammenhang von Aktivierungswärme und Aktionskonstante bei heterogenen Reaktionen 267

Kauko, Y. und L. Komulainen. Potentiometrische Bestimmung der Carbonat-Alkalität 272

Wallner, L. G. Über den Einfluß der Kristallitlänge auf die Röntgen-Interferenzen der Polyamide 279

Dialer, K. Untersuchungen über das System Cermischmetall-Wasserstoff 296

Dialer, K. Zur Bindungsfrage bei den Hydriden der seltenen Erden... 311

Ziegler, E. und H. Lüdde. Über Phenolalkohole. X. Mitt.: Einführung von Rhodangruppen 316

Galinovsky, F. u. H. Schmid. Die Reduktion des Oxysparteins zum Spartein 322

Galinovsky, F. und O. Vogl. Chromatographische Trennung epimerer Sterinalkohole. (Vorläufige Mitt.) 325

Müller, Adolf. Strukturanaloge krebserzeugender Verbindungen. (Vorläufige Mitt.) 327

LED IN STACKS

Monatshefte für Chemie, Band 79, Heft 3—4

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten

Herausgegeben von

A. Butenandt Berlin · **U. Westphal** Berlin · **L. Zechmeister** Pasadena

Vierter Band

Bearbeitet von

K. Bernhard · H. Lincke · R. Purrmann · G. Schramm · H. J. Trurnit

R. Tschesche · Th. Wieland

Mit 47 Abbildungen. VIII, 499 Seiten. 1945

In Österreich S 96.—; im Ausland sfr. 64.—

Inhaltsverzeichnis: **R. Tschesche,** Berlin: Die Chemie der pflanzlichen Herzgifte, Krötengifte, Saponine und Alkaloide der Steroidgruppe. — **Th. Wieland** und **Irmentraut Löw:** Zur Biochemie der Vitamin B-Gruppe (Pantothensäure und Vitamin B_6). — **R. Purrmann,** München: Pterine. — **G. Schramm,** Berlin-Dahlem: Die Biochemie der Virusarten. — **K. Bernhard** und **H. Lincke,** Zürich: Biologische Oxydationen. — **H. J. Trurnit,** Heidelberg: Über monomolekulare Filme an Wassergrenzflächen und über Schichtfilme. — Namenverzeichnis. — Sachverzeichnis.

Weitere Bände in Vorbereitung

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Printed in Austria